

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**

**ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR**



**Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e  
Ingeniería Química**

**Proyecto de Fin de Carrera**

**EFFECTO INTERFACES EN MATERIAL  
COMPUESTO CNT-EPOXY: PROPIEDADES  
MECÁNICAS**

**Autor:** Ming Cai

**Tutora:** Olga Martín Cádiz

**Co-director:** José Joaquín Atencia Frías

**INGENIERÍA INDUSTRIAL SUPERIOR**

**Curso académico 2011/12**



# ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS .....	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	6
ÍNDICE DE GRÁFICAS .....	6
1. OBJETIVO.....	8
2. INTRODUCCIÓN.....	12
2.1 Fundamentos de los materiales compuestos .....	15
2.1.1 Matriz .....	17
2.1.2 Refuerzo.....	19
2.1.3 Interfase .....	20
2.2 Nanomateriales compuestos de matriz epoxi. ....	21
2.2.1 Matrices poliméricas (PMCs) .....	21
2.2.2 Nanotecnología.....	26
2.2.3 Nanocompuestos .....	30
2.2.4 Buckypaper .....	31
2.3 Procesado de materiales compuestos de matriz epoxi reforzada con CNT .....	33
2.3.1 Moldeo por compresión .....	34
2.3.2 Moldeo por transferencia de resina (RTM) .....	35
2.3.3 Factores clave en el procesado.....	37
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	40
3.1. Materiales utilizados .....	42
3.1.1 Matriz de RTM6.....	42
3.1.2 Nanorrefuerzos.....	47
3.2 Métodos .....	51
3.2.1 Técnicas de preparación de las dispersiones .....	51
3.2.2 Técnicas de Caracterización .....	54
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	60
4.1. Disolución y dispersión de los nanotubos en isobutanol por ultrasonidos de alta potencia.....	62
4.2. Filtración a vacío y obtención del buckypaper.....	64
4.3. Síntesis de composites por Peeling y curado de la resina .....	66
4.4. Muestras obtenidas.....	69
4.5. Preparación de las probetas para el ensayo .....	70
4.6. Caracterización mecánica- Ensayo de Tracción .....	71
5. RESULTADOS. ....	74
5.1. Caracterización mecánica.....	76
5.1.1. Base teórica y Tratamiento de resultados .....	76
5.1.2 Análisis de resultados.....	78

5.2.	Caracterización morfológica .....	83
6.	CONCLUSIONES.....	86
6.1.	Conclusiones .....	88
6.2.	TrabajoFuturo.....	89
7.	BIBLIOGRAFÍA .....	90
7.1.	Revistas científicas .....	92
7.2.	Otrosrecursosconsultados.....	93

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Producción anual de los materiales compuestos avanzados (En miles de toneladas) .....	18
Figura 2: Distintos tipos de refuerzo fibroso.....	19
Figura 3: Refuerzos estructurales .....	19
Figura 4: prepolímero epoxídico .....	25
Figura 5: a) DGEBA; b) Epiclorhidrina; c) Esquema de síntesis del Bisfenol-A. ....	25
Figura 6: Comparación del diámetro de material fibroso base carbono .....	27
Figura 7: Estructura de los nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) y de pared múltiple (MWNT).....	28
Figura 8: Clasificación de CNT según orientación .....	29
Figura 9: Resumen de los procesos de fabricación de los materiales compuestos según los materiales de partida.....	34
Figura 10: Ejemplo del proceso de fabricación de material compuesto con moldeo por compresión.....	35
Figura 11: Esquema del proceso RTM .....	36
Figura 12: RTM6 sin curar .....	42
Figura 13: Funcionalización de nanotubo de carbono .....	48
Figura 14: MWCNTs funcionalizado con peróxido de hidrogeno y luz ultravioleta(UV) .....	48
Figura 15: Estructura química de BA (Bifenol A) .....	49
Figura 16: Estructura química de POP (Polioxido de fenilo) .....	49
Figura 17: Estructura química de DDS (DiaminoDifenilsulfona) .....	50
Figura 18: Homogeneizador ultrasonido VCX500-750 (watts) .....	52
Figura 19: Las disoluciones antes (Izquierda) y después (Derecha) de aplicar ultrasonido Técnicas de preparación de probetas.....	52
Figura 20: Imagen real del molde utilizado para obtener muestras .....	53
Figura 21: Autograph AG-I.....	55
Figura 22: Mordaza del tipo cuña sin movimiento<MWG> (Izquierda), tipo tornillo plano<SCG> (Centro) y Neumáticas planas<PFG> (Derecho) .....	56
Figura 23: Ventana de configuración del programa “Trapezium2” .....	56
Figura 24: Equipo ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) Philips XL30.....	58
Figura 25: Pictogramas de peligro de Isobutanol. ....	62
Figura 26: CNT con -OH en su superficie .....	63
Figura 27: Disolución dentro de la caja de protección .....	63
Figura 28: Sistemas de filtración utilizado .....	64
Figura 29: Buckypaper preparada para secar en la estufa de vacío.....	65

Figura 30: Proceso de filtración.....	65
Figura 31: Resina epoxi RTM6 curada y no desgasificada.....	66
Figura32: Proceso de “Peeling” .....	67
Figura33: Resina sobre molde .....	67
Figura34: Después de “Peeling” .....	68
Figura35: Después de curado .....	68
Figura 36: Muestra obtenida .....	69
Figura 37: La capa de nanotubos en la muestra.....	69
Figura 38: Cortadora de probetas      Figura39: Probeta cortada .....	70
Figura 40: Mordaza con goma de protección.....	71
Figura 41: Efecto de torsión.....	71
Figura 42: Valores que necesitan reajustar .....	72
Figura 43: Curva tensión ( $\sigma$ ) vs. deformación ( $\epsilon$ ).....	77
Figura 44: Curva tensión ( $\sigma$ ) vs. deformación ( $\epsilon$ ) de un material termoestable .....	77
Figura 47: Micrografía de MT-BA .....	83
Figura 48: Micrografía de MT-COx.....	83

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de las matrices termoestables en función de la temperatura.....	23
Tabla 2: Propiedades de materiales compuestos de matriz polimérica susceptibles de ser mejoradas mediante la incorporación de nanorrefuerzos de carbono.....	29
Tabla 3: Característica de Mordaza tipo cuña sin movimiento<MWG>.....	55
Tabla 4: Característica de Mordaza tipo tornillo plano<SCG>.....	55
Tabla 5: Característica de Mordaza Neumáticas planas<PFG>.....	56
Tabla 6: Resumen probetas a ensayar .....	78
Tabla 7: Propiedades mecánicas de nanocompuestos Pristine de 0.5mm .....	81
Tabla 8: Propiedades mecánicas de nanocompuestos con CNT funcionalizados de 0.5mm .....	82

# ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1: Curvas tensión ( $\sigma$ ) vs. Deformación ( $\epsilon$ ) de nanocompuestos a) Pristines y b) Funcionalizados.....	79
Gráfica 2: Curva $\sigma$ vs $\epsilon$ de las muestras de 0.5mm.....	80
Gráfica 3: Curva tensión ( $\sigma$ ) vs. deformación ( $\epsilon$ ) de los nanocompuestos con CNT Pristine de 0.5mm de espesor .....	81
Gráfica 4: Curva tensión ( $\sigma$ ) vs. deformación ( $\epsilon$ ) de nanocompuestos con CNT funcionalizados de 0.5mm.....	82





# **1. OBJETIVO**



Las resinas epoxi son de los polímeros termoestable que mayor utilización comercial tienen puesto que poseen excelente resistencia térmica y química. Su principal limitación radica en que son materiales frágiles. Aun así, debido a su elevada mojabilidad y compatibilidad con muchos refuerzos, son ampliamente utilizadas como matrices de materiales compuestos en numerosas aplicaciones de la industria aeronáutica, automoción e ingeniería civil. Cuando el refuerzo introducido tiene dimensiones nanométricas se habla de nanocompuestos. En la actualidad los nanocompuestos reforzados con nanotubos de carbono, CNT, están siendo sometidos a numerosas investigaciones y desarrollos, porque se espera que presenten propiedades muy interesantes y mejoradas respecto a las que tienen los materiales tradicionales. Entre ellas, mejorar sus propiedades mecánicas y, sobre todo, aumentar su conductividad eléctrica con un bajo nivel de percolación.

El problema es que, hasta ahora, los nanocompuestos de CNT desarrollados presentan propiedades mecánicas muy por debajo de las expectativas por lo que hay que seguir investigando para mejorar y adecuar su diseño.

En un nanocompuesto las mejoras de propiedades de la matriz no solo dependen de la naturaleza y fracción de la carga, sino también de la superficie de interacción, de la dispersión y de la distribución u orientación dentro de la matriz. Las investigaciones realizadas hasta el momento revelan interfases nanotubo/matriz epoxi de carácter débil así como interacciones nanotubo/nanotubo elevadas generando agregación entre los tubos y baja solubilidad en la matriz. Con lo cual, uno de los primeros pasos es buscar una buena distribución de los nanotubos con una técnica de dispersión adecuada que asegure el efecto de transferencia de la interfase. Sin embargo, no es suficiente con dispersar al azar de los nanotubos, es necesario orientarlos de manera controlada.

Para orientar los nanotubos una vez dispersos proponemos la utilización de buckypapers (filmes de CNT). Posteriormente vamos a transferir estos films orientados a films de epoxy monocomponente y procederemos a su curado y caracterización.

***En este proyecto se propone el estudio, preparación y caracterización de nanocompuestos epoxi/nanotubos de carbono modificando la superficie y concentración de los CNTs, buscando una dispersión adecuada, orientación y mejora de la interfase matriz/nanorrefuerzo.***



## **2. INTRODUCCIÓN**



La importancia de la innovación en la tecnología material ha sido demostrada históricamente. Su influencia sobre nuestra sociedad ha sido revolucionaria ya que fue la base del progreso social. Las distintas etapas históricas están marcadas por grandes logros en avances de materiales: "Edad de Piedra", "Edad de Bronce", "Edad de Hierro", etc.

En los tiempos modernos, el progreso del acero tuvo un papel decisivo en la Revolución Industrial. Y como resultado del desarrollo de los materiales semiconductores, conlleva a la llegada de la era de la información. En la actualidad, el material, la información y la energía son tres pilares de la civilización moderna. Sobre todo, los nuevos materiales se han convertido en uno de los tres grandes de la alta tecnología.

A medida que avanza la tecnología, el requerimiento sobre la calidad, la capacidad y el rendimiento de los materiales es cada vez mayor en nuestra sociedad. Donde lo que se busca son nuevos materiales con mejores propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y una alta resistencia a la corrosión para poder adaptarse de mejor forma a la necesidad y el entorno de trabajo. El objetivo no solo está en conseguir una mayor eficiencia en los productos, sino también reducir el coste para aumentar la competitividad, desde un punto de vista empresarial.

Bajo ese concepto surgió la necesidad de investigar y explotar los usos de los materiales compuestos, como solución a los problemas ingenieriles que presentan los materiales tradicionales.

Estos materiales están siendo orientados a sectores punteros como la industria aeronáutica y espacial, aunque en los últimos tiempos se ha pasado a la aplicación en campos tan diversos como el transporte, los electrodomésticos, los biomateriales y la industria química. Pero no sólo esto, sino que conforme se avanza en su conocimiento, se van abriendo las puertas para su introducción en aplicaciones en las que anteriormente no habían tenido cabida. Por lo tanto, son materiales que a lo largo de estos últimos tiempos han ido remplazando a otros materiales, principalmente metálicos.

## **2.1 Fundamentos de los** **materiales compuestos**

El material compuesto, al ser diferente que los materiales tradicionales (metales, polímeros y cerámicos), no es fácil de definir resumiendo en una sola frase todas las características que le definen. Está formado por combinación de las distintas familias de materiales, con el objetivo de conseguir un nuevo material con mejores propiedades que los materiales tradicionales por si solos no pueden proporcionar.

Esto ha dado lugar a una extensa y compleja familia de materiales en la cual el catálogo de propiedades resulta casi ilimitado y ha proporcionado a las distintas ramas de la ingeniería la posibilidad del diseño específico de un material para cada aplicación. Es por ello que los materiales compuestos se han de definir como materiales que cumplen una serie de requisitos relativos a su obtención o procesado, estructura y composición que permiten diferenciarlos del resto de familias de materiales. Ateniéndonos a estos principios, un material compuesto es:

***Un sistema formado por dos o más constituyentes de diferente composición, que son insolubles entre sí, distinguibles físicamente y separable mecánicamente, con unos constituyentes distribuidos de forma dispersa por la mezcla física con el objetivo de obtener unas propiedades únicas y mejoradas definidos para una determinada aplicación, que no tienen los materiales que lo componen individualmente.*** Su naturaleza permite generar una anisotropía macroscópica y microscópica para optimizar el comportamiento y propiedades del material en unas direcciones o en otras, según sea conveniente su uso en cada caso específico. Los materiales polifásicos como las aleaciones metálicas no pertenecen a los materiales compuestos [1,2].

Según esta definición de las características constitutivas fundamentales de un material compuesto, al menos debemos encontrar dos constituyentes básicos, matriz y refuerzo, y como la consecuencia de esta interacción, surge un tercer factor, la interfase. Normalmente los materiales están clasificados según la naturaleza de matriz o de refuerzo.



Dado que el precio específico de los materiales compuestos suele ser mucho más elevado que el de materiales de las familias clásicas, para una misma aplicación potencial, su uso tradicionalmente se ha limitado a aplicaciones en las que el peso final del material es un factor clave o donde el coste del material no sea un impedimento. Ejemplos de campos de aplicación típicos de los materiales compuestos y que se acomodan a estos requerimientos son:

- Sector aeroespacial: Se le puede considerar como el sector responsable del inicio del desarrollo masivo de los materiales compuestos. Los requerimientos de peso y las extremadamente condiciones de servicio a las que se ven sometidos hacen que la mayoría de materiales tradicionales no sean idóneos para muchos de los distintos componentes. Es por ello que, en este sector, existe una fuerte implantación de materiales compuestos, ya que en este caso, el coste no es una variable fundamental de diseño.
- Sector aeronáutico civil y militar: Es uno de los sectores en donde, en las dos últimas décadas, se ha llevado a cabo una mayor implantación de materiales compuestos. Muchos de ellos presentan propiedades físicas específicas muchísimo mejor que las de las aleaciones metálicas tradicionalmente utilizadas en este sector. Este proceso ha sido paulatino y se ha ido desarrollando a medida que se han mejorado los procesos de fabricación y ha aumentado la fiabilidad de los elementos finales. El beneficio obtenido ha sido una considerable reducción en el peso de las aeronaves que ha permitido reducir el consumo de carburante y aumentar la capacidad de carga de las aeronaves.
- Industria de los artículos deportivos: La búsqueda de herramientas más ligeros y que aprovechen mejor el esfuerzo del deportista ha propiciado la entrada de los materiales compuestos en la industrial de los artículos deporte. Disciplinas profesionales como el ciclismo, tenis, vela, esquí en sus diversas modalidades, bobsleigh, etc.

No obstante, en otros sectores se ha ido incrementando el uso de materiales compuestos a medida que el desarrollo de los procesos de fabricación ha ido permitiendo abaratar el precio final del material. Algunos ejemplos de este caso son:

- Sector del automóvil: El incremento en las exigencias de reducción del impacto ambiental de los automóviles ha impulsado la búsqueda de vehículos cada vez más ligeros, de mayor rendimiento (con el objetivo de disminuir el consumo de carburante) y de mayor reciclabilidad de sus componentes. Esto ha fomentado la entrada de los materiales compuestos

en el mundo del automóvil. Por ello, no es raro ver elementos de carrocería tales como faldones, defensas delanteras, etc., fabricadas en algún tipo de resina de poliéster reforzada con fibra de vidrio, o elementos del motor fabricados en materiales compuestos de matriz metálica reforzada con partículas cerámicas.

- Sector energético: La potenciación de las energías renovables ha impulsado en este sector la presencia de materiales compuestos. Es paradigmático el caso del sector eólico con la utilización de materiales compuestos de matriz polimérica para la fabricación de las palas de aerogeneradores. Aunque también se puede encontrar materiales compuestos tipo cermet en turbinas de generación eléctrica, celdas para combustible nuclear, etc.

### **2.1.1      *Matriz***

Es el constituyente continuo del material que rodea a los refuerzos y les mantiene en su posición protegiéndolos de las agresiones exteriores. La matriz se encarga de transferir los esfuerzos mecánicos a través de la interfaz y suele ser el constituyente que determina el comportamiento a fractura y ante esfuerzos de compresión y de cizalladura. En los materiales compuestos diseñados para las direcciones preferentes, las propiedades mecánicas de la matriz condicionan las propiedades mecánicas de aquellas direcciones no preferentes. Además, en una gran mayoría, la matriz es la responsable de las propiedades químicas y de la limitación de temperatura de trabajo del material compuesto.

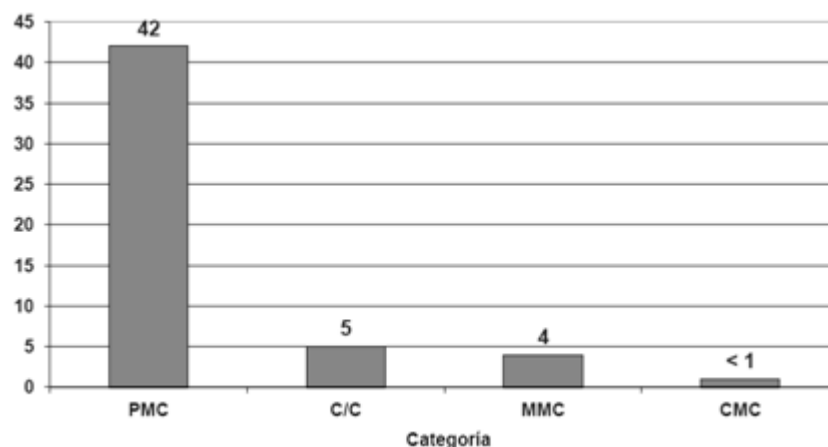
Existe tres grandes familias de materiales compuestos en función de las distintas naturalezas de la matriz, tanto metales como polímeros o cerámicas. Es precisamente, la naturaleza de la matriz la que condiciona el objeto de la incorporación de un refuerzo.

- Materiales compuestos de matriz polimérica (PMCs): Los materiales poliméricos se caracterizan por sus buenas propiedades elásticas y alta resistencia, también por una excelente relación entre la resistencia a la fatiga y el peso. Presentan en general una baja conductividad térmica y eléctrica junto con una buena resistencia química. La incorporación de refuerzos de carácter cerámico, tales como la fibra de vidrio (muy usada por su bajo coste) o de carbono (la comercialización del producto es debido a su alta dureza), o incluso poliméricas (Kevlar o polietileno, muy resistentes)

permite notables incrementos de las propiedades mecánicas globales, sin un incremento importante de la densidad media del material.

- Materiales compuestos de matriz metálica (MMCs): Los materiales metálicos se caracterizan por sus buenas propiedades elásticas y resistentes, además de por presentar una elevada tenacidad de fractura. Sin embargo, presentan temperaturas de trabajo relativamente bajas (especialmente aquellos metales de mayor uso y menor costo) para determinadas aplicaciones en las que su uso es interesante (en comparación con las cerámicas). La incorporación de refuerzos de naturaleza cerámica (tales como partículas o fibras cerámicas) mejora notablemente el comportamiento a alta temperatura de los metales, posibilitando su uso en aplicaciones donde la exigencia térmica sea mayor.
- Materiales compuestos de matriz cerámica (CMCs): Los materiales cerámicos se caracterizan por ser resistente a unas altas temperaturas. Presentan una resistencia química elevada y una conductividad térmica baja. Sin embargo, su tenacidad de fractura es muy baja, esa fragilidad limita enormemente su uso en aplicaciones de responsabilidad mecánica elevada. La incorporación de refuerzos de otra naturaleza (fibras o partículas con transformaciones de fase inducidas por estados de tensión) incrementan su tenacidad de fractura de forma notable.

Dentro de estos tipos, los materiales compuestos de matriz polimérica (PMCs) son los más usados:

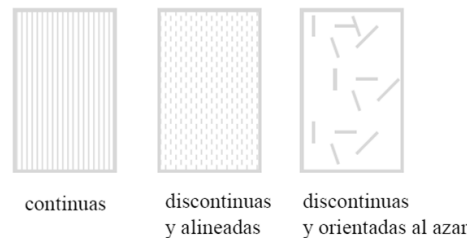


**Figura 1: Producción anual de los materiales compuestos avanzados  
(En miles de toneladas)**

## 2.1.2 Refuerzo

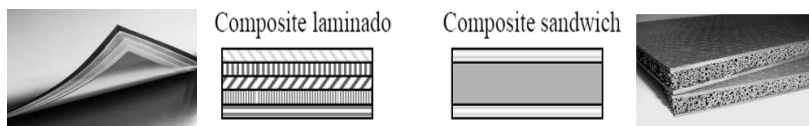
Es el constituyente discontinuo del material. Su misión principal es mejorar y/o complementar las propiedades de la matriz en determinadas direcciones prefijadas o de forma aleatoria dependiendo de las distintas necesidades. La naturaleza de los refuerzos también puede ser metálica, cerámica o polimérica, pero normalmente se clasifican en función de su geometría:

- Refuerzos fibrosos: el refuerzo es una fibra, es decir, un material con una relación longitud-diámetro muy alta. Las fibras pueden ser continuas (fibra larga y tejidos) o discontinuas (fibra corta y monofilamentos), estas últimas pueden ser orientadas o distribuidas aleatoriamente. Ejemplo: epoxi con fibra de vidrio.



**Figura 2: Distintos tipos de refuerzo fibroso**

- Refuerzos articulados: el refuerzo son partículas equiaxiales (es decir, las dimensiones de las partículas son aproximadamente iguales en todas las direcciones). Ejemplo: caucho reforzado con negro de humo.
- Refuerzos estructurales: son materiales constituidos por la combinación de materiales compuestos y materiales homogéneos. Se clasifican a su vez en continuas discontinuas y alineadas discontinuas y orientadas al azar materiales laminados (constituidos por apilamiento de láminas paralelas) o paneles sándwich (compuestos de núcleo y tapas).



**Figura 3: Refuerzos estructurales**

Debido a las propiedades que se proporcionan, los refuerzos más usados son de las fibras cerámicas (fibras de vidrio, carbono, boro, carburo de silicio, alúmina, nitruros...) y las fibras poliméricas (fibras de aramida, polietileno...).

### **2.1.3      *Interfase***

Al ser insolubles los distintos constituyentes del material compuesto hace que surja una región de interacción física y/o química, que se denomina interfase. Normalmente se le considera, dada su importancia, como el tercer constituyente básico de todo material compuesto. Su papel es fundamental en la constitución de un material compuesto, ya que sus propiedades condicionan fuertemente las propiedades finales del material compuesto, porque es quien proporciona continuidad de las propiedades y tiene la responsabilidad total de las sinergias que surgen de la combinación de dos materiales. Por ejemplo, la transferencia de carga mecánica, y la continuidad eléctrica y térmica entre los constituyentes, sobre todo, se encarga de establecer la compatibilidad química entre éstos.

Por lo tanto, el control de las propiedades de la interfase es imprescindible para conseguir unas propiedades globales deseadas del material compuesto. Pero hay que tener en cuenta que este control puede provocar una modificación de la superficie del refuerzo, ya sea físicamente o químicamente. Con lo cual, hay que tener especial cuidado con la propiedad de la interfase a la hora de desarrollar el material compuesto.

Además, como consecuencia de que el refuerzo se dispersa en la matriz, se pueden conseguir diferentes propiedades interesadas y obteniendo así distintos tipos de materiales según la disposición (orientación y distribución) del refuerzo en la matriz. Y esa dispersión en la mayoría de casos, se puede hacerse de manera controlada según distintos métodos de fabricación para alcanzar las propiedades óptimas que nos interesen.

Normalmente, tanto el control de las propiedades de la interfase refuerzo-matriz como el control de la orientación y la distribución del refuerzo, requieren de procesos de fabricación complejos y costosos que aumentan de forma notable su coste final, lo que reduce su competitividad económica.

## **2.2 Nanomateriales compuestos de matriz epoxi.**

Debido a las ventajas de las propiedades de los materiales compuestos de matriz polimérica que hemos comendado anteriormente, los materiales compuestos de matriz epoxi son unos de los más utilizados hoy en día para sustituir a los materiales tradicionales. Además a medida que consigue mayor avance tecnológico, su importancia es cada vez mayor, y sus aplicaciones se hacen más amplias. Se están produciendo una sustitución de los materiales tradicionales en las piezas de menor importancia y pasan a ser la base de la fabricación de los principales componentes.

### ***2.2.1 Matrices poliméricas (PMCs)***

Las matrices poliméricas, en general, son compuestos orgánicos de elevado peso molecular, producto de reacciones de polimerización por adición o condensación de diferentes compuestos de base. La longitud de la cadena de átomos que constituye cada uno de los polímeros determina una propiedad básica polimérica conocida como peso molecular y puede alcanzar varios cientos de unidades de longitud. Cuando el peso molecular aumenta, las propiedades mecánicas (como la tensión máxima a la tracción y tenacidad) suelen mejorar [3].

Sin embargo, el aumento de las propiedades mecánicas es menos acusado cuanto mayor es el peso molecular, y además la facilidad de procesar un polímero disminuye rápidamente debido a que el punto de fusión y la viscosidad de éste aumentan.

Las macromoléculas se pueden unir entre sí por fuerzas de diversa intensidad. Cuando estas fuerzas son de baja intensidad, enlaces secundarios, podrán ser superadas con un simple calentamiento dando lugar al plástico fundido. Los polímeros con estas características reciben el nombre de termoplásticos y se pueden fundir o plastificar con un incremento de temperatura. La mayor parte de los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, los cuales poseen cadenas asociadas por medio de débiles fuerzas Van der Waals. Sus propiedades físicas cambian gradualmente si se funden y se moldean varias veces, generalmente disminuyen.

Cuando las fuerzas de unión de estas macromoléculas entre sí son tan intensas que llegan a igualar a las de construcción de ellos mismos, enlaces covalentes, se romperán antes de separarse, lo que implica que al incrementar la temperatura no podrán cambiar de estado sólido a líquido, denominándose a estos polímeros termoestables [4]. Y la razón de tal comportamiento estriba en que las cadenas de estos materiales forman una red tridimensional espacial, entrelazándose con fuertes enlaces covalentes. La estructura así formada toma el aspecto macroscópico de una única molécula gigantesca, cuya forma se fija permanentemente.

Hay un tercer tipo de polímeros denominados elastómeros, su comportamiento es totalmente distinto al de los otros dos. Los elastómeros (gomas) son aquellos polímeros que muestran un comportamiento elástico. A temperatura ambiente las gomas son relativamente blandas y deformables. Se usan principalmente para cierres herméticos, adhesivos y partes flexibles. Comenzaron a utilizarse a finales del siglo XIX, dando lugar a aplicaciones hasta entonces imposibles (como los neumáticos de automóvil).

#### **2.2.1.1 Los termoestables**

De los tres tipos de polímeros, en nuestro estudio, sólo nos vamos a dedicar a los termoestables.

En los termoestables, las uniones entre cadenas se crean por reacciones químicas de reticulación, también denominado curado. Estas reticulaciones pueden unir muchas cadenas poliméricas en una única red tridimensional. Cuando el curado se completa, se produce un aumento del peso molecular de una forma drástica, hasta un valor prácticamente imposible de medir. Por otro lado, propiedades térmicas como el punto de fusión, deja de tener sentido, ya que el polímero se degrada antes de alcanzar esta temperatura.

Las tensiones de contracción generadas durante el proceso de polimerización, reacción exotérmica, y las tensiones térmicas provocadas por las diferencias entre el coeficiente de expansión de la matriz y el refuerzo, pueden afectar a las microtensiones propias de los materiales compuestos. Y pueden ser suficientes para producir microfisuras durante el proceso de reticulación.

Uno de los factores críticos en la prestación de todas las matrices poliméricas es la máxima temperatura a la que pueden ser utilizadas en condiciones de servicio. Este valor normalmente viene caracterizado por la

temperatura de transición vítrea o por la temperatura de distorsión térmica (HDT).

Las resinas termoestables son amorfas y difieren bastante en su  $T_g$  y en la resistencia al ataque por disolventes. Se puede realizar una clasificación de las matrices termoestables, en función de la temperatura de utilización, como se muestra en la siguiente tabla:

BAJAS TEMPERATURAS	Poliéster
MEDIAS TEMPERATURAS	Viniléster, Epoxi
MEDIAS-ALTAS TEMPERATURAS	Fenólica
ALTAS TEMPERATURAS	Bismaleimida, Poliimida, Esteres cianato, Polieteramida

**Tabla 1: Clasificación de las matrices termoestables en función de la temperatura**

Las resinas precursoras de las matrices termoestables, pueden sufrir diferentes reacciones de polimerización a la hora de curar:

- Reacciones de polimerización por adición, normalmente mediante radicales.
- Reacciones de polimerización por condensación de grupos funcionales.

Al primer grupo pertenecen las resinas de poliéster insaturado, resinas viniléster u otros sistemas de dobles enlaces. Generalmente, presentan unos tiempos de endurecimiento cortos debido a la elevada velocidad de polimerización por radicales. Al segundo grupo pertenecen resinas tales como las epoxídicas y las fenólicas. Las resinas epoxi y poliéster cubren un amplio grupo de compuestos químicos y se pueden corresponder con un amplio intervalo de propiedades físicas y mecánicas.

Las resinas termoestables son normalmente isotrópicas, pero pierden sus propiedades de rigidez a la temperatura de distorsión térmica, que define un límite superior efectivo para su uso en componentes estructurales. Las resinas epoxídicas son generalmente superiores a las de poliéster en este aspecto, pero están disponibles otras resinas que son estables a temperaturas más altas, tales como las poliamidas aromáticas y las poliimidas.



### **2.2.1.1.1**

### **Resina epoxi**

Las resinas epoxi son algunos de los polímeros termoestables más estudiados y utilizados de toda la gama existente. Su interés se fundamenta en tres características básicas:

- Se trata de una familia de polímeros de una versatilidad muy elevada. El número de productos químicos a través de cuya reacción se puede formar una resina epoxi proporciona una extensa variedad de resinas con intervalos de propiedades muy amplios: resistencia química, tenacidad, posibilidad de módulo de elasticidad y resistencia bajas o elevadas, elevada capacidad de adhesión, buena comportamiento a temperaturas relativamente elevadas, aislamiento eléctrico.
- La reacción de formación de una resina epoxi no tiene como subproductos sustancias volátiles. Esto simplifica los procesos de fabricación, ya que no se requieren procesos de eliminación de dichas sustancias volátiles durante el curado de la resina.
- El grado de contracción durante la formación de la resina es mucho menor al de resinas tipo poliéster o fenólico. Este comportamiento proporciona un mayor control dimensional del producto final y una menor acumulación de tensiones durante el proceso de fabricación.

Estas características, junto con el aumento del conocimiento en los procesos químicos de formación de la resina y su relación con las propiedades finales del material, son la causa del amplio rango de usos que han desarrollado las resinas epoxi desde su comercialización, por primera vez, a mediados del siglo XX. A día de hoy, es posible encontrar resinas epoxi en aplicaciones tan diversas como la fabricación de materiales compuestos, adhesivos, sistemas de aislamiento para edificación y sistemas de protección anti-corrosión, encapsulados eléctricos, etc.

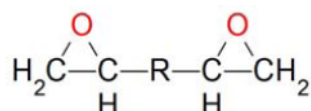
Sin embargo, tienen la desventaja de que posee una viscosidad más elevada antes del curado y son más caras, lo que dificulta la viabilidad y el proceso de fabricación.

La formación de una resina epoxi es un proceso escalonado en dos etapas:

- Una etapa previa de formación del epóxido precursor de la resina, epoxidación.

- Formación de la resina epoxi por la reacción del epóxido precursor consigo mismo o un segundo grupo molecular para formar un polímero termoestable, curado.

El objetivo es formar un polímero de bajo peso molecular (oligómero) o prepolímero epoxídico de funcionalidad 2 o superior. Ver siguiente figura:

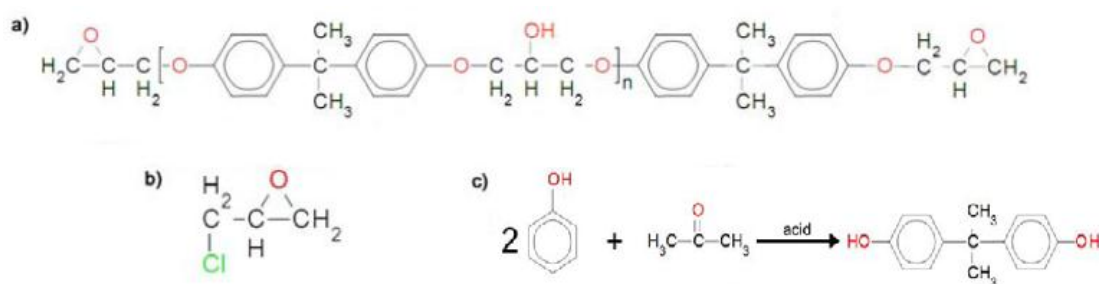


**Figura 4: prepolímero epoxídico**

En el caso de un prepolímero epoxídico, su funcionalidad está dada por el número de grupos oxirano existentes, aunque pueden existir otros grupos funcionales que participen en la formación de la resina epoxi. Existe una gran variedad de prepolímeros epoxídicos en los cuales varía el grado de funcionalidad, el peso molecular, la estructura, la naturaleza química, etc.

La resina epoxi se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o entrecruzante. Los catalizadores tienen como fin acelerar la reacción de curado de la resina epoxi, y no forman parte de la estructura final del polímero, pero suelen quedar contenidos en el polímero final, en caso de los entrecruzantes, son moléculas de peso molecular variable, que presentan la capacidad de abrir los grupos oxirano del prepolímero y enlazarse a éste. Por tanto, éstos pasan a formar parte de la estructura de la resina final formando, junto con el prepolímero, un copolímero.

Las resinas epoxi más frecuentes son producto de la reacción entre el diglicidil éter de Bisfenol A, DGEBA, y la epiclorhidrina, donde el Bisfenol-A es un derivado fenólico obtenido por una reacción de condensación ácida entre fenol y acetona:

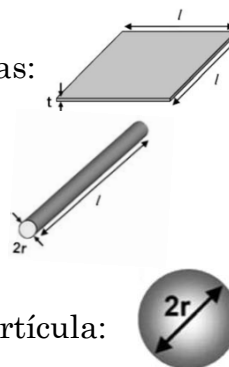


**Figura 5: a) DGEBA; b) Epiclorhidrina; c) Esquema de síntesis del Bisfenol-A.**

## 2.2.2 Nanotecnología

Fruto del desarrollo tecnológico de las dos últimas décadas del siglo XX y la primera del siglo XXI y con el impulso del descubrimientos de nuevas estructuras de carbono tales como los fullerenos o los nanotubos de carbono, a día de hoy existe un buen número materiales caracterizados por poseer, en alguna de sus dimensiones, tamaños en el orden de los nanómetros. Estos materiales nanométricos se caracterizan por una relación superficie/volumen muy elevada, tanto que sus propiedades están controladas por sus características superficiales en vez de por las volumétricas. Según su geometría se pueden identificar tres tipos de materiales nanométricos o nanomateriales [5]:

- Materiales nanométricos laminares o nanoláminas:
- Materiales nanométricos fibrosos o nanofibras:
- Materiales nanométricos pulverulentos o nanopartícula:



De cada uno de estos tipos pueden mencionarse multitud de ejemplos:

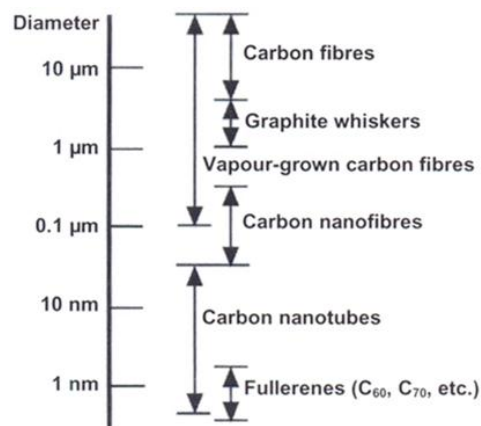
- Nanoláminas: láminas grafénicas, sílice nanolaminar, arcillas exfoliadas (nanoarcillas), etc.
- Nanofibras: nanotubos de carbono (CNT), nanofibras de carbono (CNF), nanofibras poliméricas, nanofibras celulósicas, etc.
- Nanopartículas: metálicas (oro y plata), óxidos inorgánicos (óxido de titanio, óxido de sílice amorfo), híbridos inorgánico-orgánico, etc.

Todos estos materiales poseen interesantes propiedades que hacen atractivo su uso como refuerzos de matrices de tipo polimérico. Destacan los casos de las nanopartículas de plata y oro, de excelentes propiedades fungicidas, las elevadas propiedades mecánicas y eléctricas de los nanotubos y nanofibras de carbono [5] o las propiedades ignífugas de las nanoarcillas. Es por ello que un volumen considerable de la investigación que a día de hoy se realiza en el área de materiales está referido al uso de nanoestructuras como refuerzo en materiales compuestos.

### 2.2.2.1 Nanotubos y nanofibras de carbono

El estudio de los materiales nanocarbonosos, nanotubos y nanofibras de carbono ha atraído una atención considerable en los últimos años debido a sus extraordinarias propiedades físicas y químicas, y a la gran amplitud y versatilidad de sus aplicaciones potenciales [6]. Los filamentos de carbono son producidos desde hace tiempo como consecuencia de la interacción de diferentes catalizadores con hidrocarburos en fase gaseosa. Sin embargo, el interés sobre este tipo de materiales sufrió un considerable impulso a raíz del descubrimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple, MWNT, por Iijima en 1991 y de los nanotubos de carbono de pared simple, SWNT, en 1993. Desde entonces, y debido a las excelentes propiedades de estos materiales, los nanotubos y las nanofibras de carbono (CNF) son una de las áreas más activas de investigación en nanociencia y nanotecnología.

Las nanofibras de carbono (CNF) son estructuras grafénicas que constituyen, junto con los nanotubos de carbono (CNT), una familia que enlaza a los fulerenos con las fibras de carbono.



**Figura 6: Comparación del diámetro de material fibroso base carbono**

Las similitudes entre CNF y CNT son notables. De hecho, es frecuente el uso de ambos términos para referirse indistintamente a ambos tipos de nanorrefuerzos. No obstante, hay que considerarlos como tipos distintos de nanorrefuerzos, con propiedades y capacidad de refuerzo diferentes.

El rango de diámetros de CNF es algo superior al de los CNT, los más comunes son entre 50 y 200 nm. Son estructuras con una tendencia a formar aglomerados igual o incluso superior que los CNT; además de tener propiedades mecánicas por lo general inferiores.

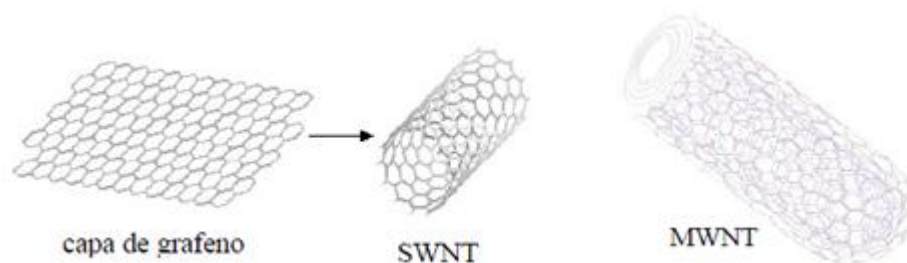
La mayor semejanza de ambos tipos de nanorreforzos (CNF y CNT) radica en que ambos están compuestos por láminas grafénicas. Son, por lo tanto, estructuras compuestas exclusivamente por carbono en una misma forma alotrópica, el grafeno.

Todos los derivados grafénicos se componen de apilamientos de láminas de grafeno que pueden adoptar diferentes geometrías. Dicho apilamiento es posible gracias a la existencia de interacciones de Van der Waals entre láminas, que son mucho más débiles que los enlaces covalentes del plano. En el caso de las CNF y los CNT, como ambos son derivados grafénicos de estructura fibrosa, es decir, están formados por superposiciones de láminas de grafeno conformando una estructura bidimensional de sección y simetría idealmente cilíndricas. Pero la forma en la cual se apilan dichos planos de grafeno es radicalmente distinta.

#### 2.2.2.1.1

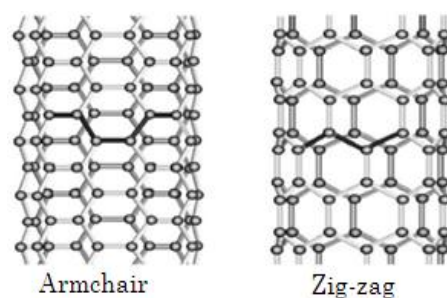
#### *Nanotubo de carbono (CNT)*

Los CNT se pueden definir como una o más láminas de grafeno enrolladas en forma de tubo y colocadas de forma concéntrica, bien de pared simple, SWNT, o bien de pared múltiple, MWNT formando cilindros concéntricos.



**Figura 7: Estructura de los nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) y de pared múltiple (MWNT)**

El diámetro interno de los SWNT varía entre 0,4 y 2,4 nm y la longitud desde pocas micras a varios milímetros. Los MWNT pueden considerarse como SWNT concéntricos, de diámetros crecientes y dispuestos coaxialmente. El número de capas de los MWNT está entre 2 y 50, de forma que el diámetro externo de estos materiales puede alcanzar hasta más de 10 nm [6]. La distancia entre las paredes concéntricas es de aproximadamente 0,34 nm, y se puede diferenciar en Armchair y Zig-zag según las distintas orientaciones.



**Figura 8: Clasificación de CNT según orientación**

En la siguiente tabla se resumen las principales propiedades conseguidas y mejoradas en materiales compuestos de matriz polimérica utilizando nanorrefuerzos de carbono, así como los sectores industriales que podrían estar interesados en el desarrollo de dichos materiales compuestos.

PROPIEDADES DE NANOCOMPOSITES	SECTOR INDUSTRIAL
Incremento de rigidez a baja densidad.	Automóvil, aeronáutico, doméstico, deportivo, defensa, marina
Incremento de resistencia a tracción a baja densidad	Automóvil, aeronáutico, doméstico, deportivo, defensa, marina
Incremento de la temperatura de distorsión térmica a baja densidad	Automóvil, aeronáutico, doméstico, electrónico, industria de componentes de procesos industriales
Estabilidad dimensional a cargas bajas	Automóvil, aeronáutico, eléctrico
Apantallamiento electromagnético con cargas, densidades y precio bajos	Eléctrico, automóvil, aeronáutico, defensa, telecomunicaciones
Reciclabilidad mejorada (cargas bajas, sin fibra de vidrio ni carbonatos)	Todos
Miniaturización (micromoldeado)	Eléctrico, médico, defensa, equipos de precisión.
Materiales con propiedades de transporte térmico diferentes a las de los materiales convencionales	Eléctrico, doméstico, piezas sometidas a rozamiento
Resistencia al desgaste	Transporte, maquinaria industrial
Absorción de ondas de radar	Defensa, turbinas de energía eólica
Propiedades eléctricas a cargas bajas (pintado electrostático, disipación de cargas estáticas)	Automóvil, aeronáutico, doméstico, electrónico
Mejora de la calidad superficial en comparación con polímeros tradicionales	Automóvil, marina, doméstico, muebles
Mejora de la eficiencia en RTM	Aeronáutica, energía eólica, defensa
Reducción del desgaste de equipos de procesado	Procesadores de polímeros

**Tabla 2: Propiedades de materiales compuestos de matriz polimérica susceptibles de ser mejoradas mediante la incorporación de nanorrefuerzos de carbono**

## **2.2.3      *Nanocompuestos***

Un nanocompuesto se puede definir como materiales compuestos donde una de las fases tiene una, dos o tres dimensiones por debajo de los 100 nm, o bien con estructuras de escala nanométrica que repite distancias entre las diferentes fases que forman el material.

Los nanocompuestos a base de polímero han atraído la atención significativa en la última década a causa de sus sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas con respecto a polímeros puros y materiales compuestos convencional tras múltiple observaciones experimentales. Por la posible existencia de aglomerados, generalmente, la dispersión adecuada de nanorefuerzos es una condición de necesaria, pero insuficiente, para conseguir un material compuesto con propiedades mejorado [7].

La mayoría de las propiedades de los materiales compuestos pueden ser predichas usándose la “Regla de las mezclas”, la cual predice que las propiedades de un compuesto son la suma de las propiedades de los componentes de las fases en función de la fracción de volumen de cada fase. La regla de las mezclas falla cuando las interacciones interfaciales son muy intensas y tienen efecto significativo sobre las propiedades globales. En este caso se observa un efecto sinérgico en muchas propiedades ya que al combinarse dan como resultado la mejora de las propiedades que tienen por separado. Estas interacciones interfaciales se hacen más intensas a medida que el tamaño de las fases disminuye. Cuando el tamaño de una de las fases se aproxima a varios nanómetros, las propiedades esperadas en escala macroscópicas estarán más fuertemente afectadas por las interacciones interfaciales. La transferencia de carga de la matriz al refuerzo se realiza a través de la intercara, como los nanorrefuerzos tienen mucha mayor superficie específica que los refuerzos micrométricos convencionales, se necesita menor proporción para conseguir las mismas propiedades o mejores. Una partícula nanométrica presenta mayor superficie de contacto con otra fase que el que presenta una partícula microscópica.

Los nanocompuestos ya no son materiales de laboratorio o de aplicación especializada, sino que están posicionándose como opciones competitivas de mercado, con resultados tangibles en ahorro de costos e incremento de desempeño

## **2.2.4      *Buckypaper***

El nanotubo de carbono fue descubierto oficialmente por Iijima en el año 1991 [8]. Los nanotubos de carbono poseen excelentes propiedades mecánicas, conductividad térmica y eléctrica, y otras características excepcionales y únicas [9]. Sin embargo, las propiedades mecánicas de los compuestos de nanotubos de carbono resultantes de la literatura están muy por debajo de las expectativas [10].

Cuatro factores principales son los que determinan las propiedades mecánicas de compuestos de nanotubos de carbono [11]: 1) dispersión de nanotubos en materiales compuestos, 2) unión interfacial entre la matriz de nanotubos y, 3) la relación de aspecto para la transferencia de carga, y 4) la alineación de los nanotubos para optimizar propiedades mecánicas.

Los Buckypapers, películas delgadas de redes de nanotubos, son una plataforma prometedora para la fabricación de altas concentraciones y compuestos reforzados con nanotubos alineados. Un material en hojas, buckypaper, es fácil de manejar y puede utilizarse en los procesos convencionales de fabricación de materiales compuestos para la fabricación de nanocompuestos. Durante la fabricación buckypaper se pre-forman las estructuras de nanotubos en una red. La dispersión, densidad alta y la alineación se puede realizar antes de la impregnación de las buckypapers con resinas, creando así nanocompuestos de alta calidad.

Dado que el concepto de buckypaper fue introducido por primera vez por el Grupo de Dr. R.E Smalley en 1998 [12], muchos investigadores han investigado película delgada de nanotubos o buckypaper y sus aplicaciones [13]. Para proporcionar unas altas prestaciones mecánicas, una buena unión interfacial entre los nanotubos y matrices de resina es esencial. Efectivamente injertar grupos químicos requeridos en las paredes laterales de los nanotubos es uno de los métodos eficaces para mejorar la unión interfacial [14]. Diferentes mecanismos de reacción pueden ser utilizados para injertar grupos funcionales en las paredes laterales de nanotubos, incluyendo halogenación, hidrogenación, cicloadición, por adición de radicales, adición electrófila, la adición de compuestos inorgánicos y directamente injerto de cadenas de polímero, etc [15] Además Radical es uno de los más eficaces métodos. Wang, et al. SWNT funcionalizados con éxito utilizando BPO (peróxido de bencilo) y GMA (metacrilato de glicidilo) a través de una reacción de radicales para injertar los grupos epóxido [16]. Los nanocompuestos resultantes mostraron



una notable mejora en la unión interfacial y propiedades mecánicas. Ogrin, et al. demostraron la efectividad del uso de m-CPBA a grupos epóxido de injerto en SWNT [17]. La relación de aspecto de los nanotubos es un factor importante que afecta a las propiedades mecánicas de los nanocompuestos. Por lo general, la relación de aspecto de nanotubos es inferior a 1.000 en nanocompuestos. Sin embargo, recientes disponibles comercialmente milímetros de largo nanotubos de carbono tienen una gran relación de aspecto de hasta el orden de 10.000-100.000 [18]. Una alta relación de aspecto de nanotubos puede transferir más eficazmente los esfuerzos para mejorar las propiedades mecánicas de los nanocompuestos. Los efectos de funcionalización en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos resultantes fueron investigados. Sustanciales mejoras de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos resultantes se demostró.

En esta experimento, centramos en buckypaper de MWNTs funcionalizados para mejorar la unión interfacial con la matriz epoxi.

## **2.3 Procesado de materiales compuestos de matriz epoxi reforzada con CNT**

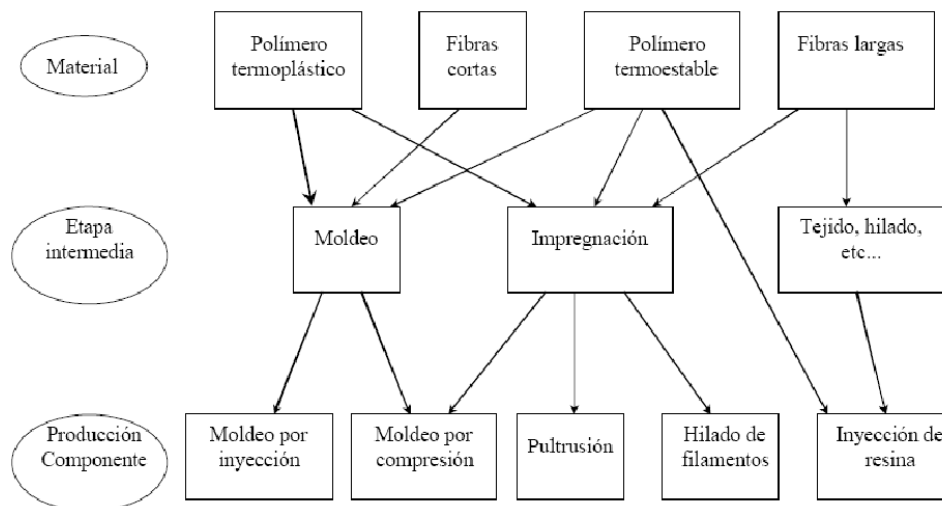
Como hemos mencionado anteriormente, las resinas epoxi son polímeros termoestables que se obtienen por la reacción entre un prepolímero de bajo peso molecular y un agente de curado. De la reacción de curado, se obtiene un polímero termoestable que no presenta punto de fusión y que sólo puede ser conformado mediante procesos de mecanizado. Por ello, al contrario que con polímeros termoplásticos, las CNT deben incorporarse a la resina con anterioridad a la reacción de curado, para que queden integrados en el polímero final.

Por lo tanto, el proceso de fabricación de este tipo de materiales debe concebirse como una única operación, dada la capacidad del material de adaptarse a formas complejas, formando conjuntos integrados.

Una visión tecnológica del problema aporta dos alternativas posibles de procesado:

- Incorporación previa de las CNT al prepolímero epoxi.
- Incorporación simultánea de las CNT al prepolímero y al agente de curado.

En algunos casos se exige una maquinaria desarrollada específicamente y en otros, se realiza una adaptación de la ya existente. Las posibilidades de corrección de una pieza acabada (mecanizado, soldadura...), manteniendo las características para las que ha sido concebida, es uno de los retos que, junto con el desarrollo de nuevos métodos de fabricación, materias primas, diseño, caracterización y durabilidad presentan los materiales compuestos. En siguiente figura se muestra en resumen los procesos de fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica.



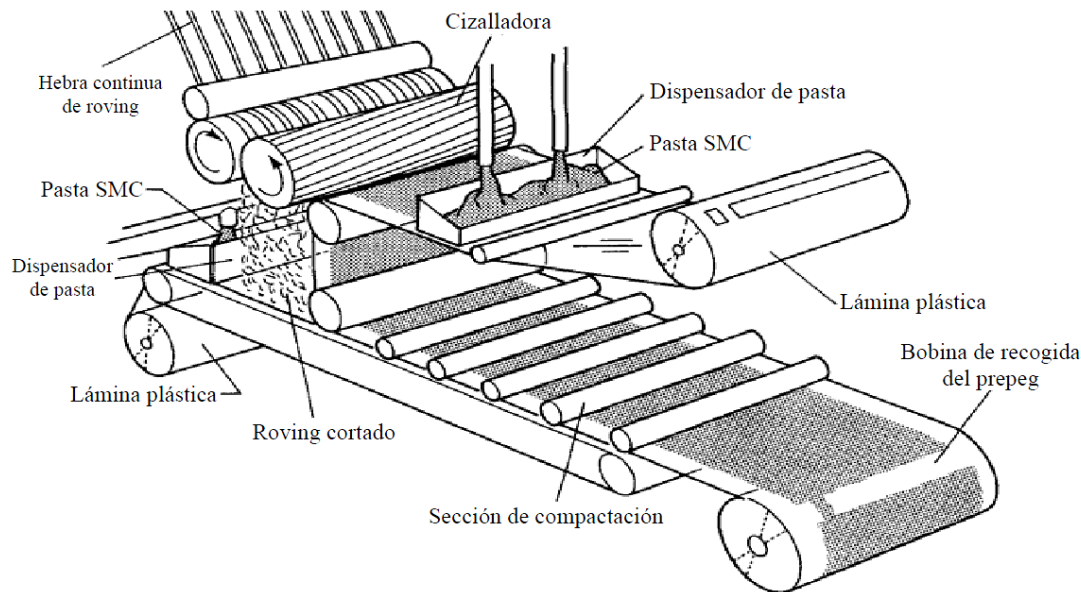
**Figura 9: Resumen de los procesos de fabricación de los materiales compuestos según los materiales de partida.**

Dentro de estos procesos de fabricación, la mayoría son para fabricar materiales termoplásticos, pero nuestro estudio se centra principalmente en los materiales compuestos de matiz termoestable. Para los polímeros se utilizan pocas técnicas de transformación ya que una vez ocurrida la formación de entrecruzamientos no pueden volver a ser transformados. Las técnicas que más usados son:

- Moldeo por compresión
- Moldeo por transferencia de resina(RTM)

### **2.3.1 Moldeo por compresión**

Las piezas termoestables frecuentemente se forman mediante la colocación del material sólido en un molde caliente antes de la formación de los enlaces cruzados. La aplicación de altas presiones y temperaturas hace que el polímero se funda, llene el molde y de inmediato se empieza a endurecer, obteniendo así la pieza final como consecuencia del curado de la resina.



**Figura 10: Ejemplo del proceso de fabricación de material compuesto con moldeo por compresión**

Las principales ventajas que aporta este proceso de fabricación son:

- Gran volumen de producción.
- Gran capacidad de reproducibilidad.
- Poca exigencia de trabajo.
- Gran flexibilidad de diseño.

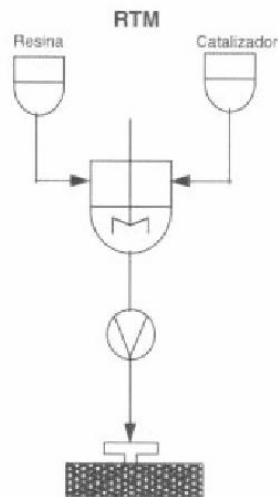
Las aplicaciones de este proceso son muy numerosas, especialmente en la industria del transporte terrestre. Se pueden encontrar en vagones de ferrocarril, automóviles (paragolpes, cofres y paneles laterales para automóviles) y camiones

### **2.3.2 Moldeo por transferencia de resina (RTM)**

El moldeo de materiales compuestos por transferencia de resina (RTM) es un proceso en el que se inyecta la resina a presión en un molde en el que previamente se ha colocado el refuerzo seco, una vez lleno tiene lugar la polimerización a temperatura ambiente o por aporte de calor.

La principal diferencia con el resto de procesos es que la resina y el refuerzo entran en contacto por primera vez en el molde, en donde la resina fluye mojando el refuerzo. Posteriormente la resina cura y el producto es desmoldado.

Una de las principales ventajas de este proceso radica en la posibilidad de poder dirigir el refuerzo. Esto se traduce en la posibilidad de diseñar y producir materiales compuestos a medida, en función de las solicitaciones que vaya a sufrir. Esta posibilidad de orientación del refuerzo hace que sea una vía de obtención de materiales estructurales muy adecuada para piezas que son de difícil fabricación por otros métodos.



**Figura 11: Esquema del proceso RTM**

El proceso de RTM es un proceso muy flexible en cuanto a la elección del material (resina y refuerzo) y además permite la fabricación de materiales compuestos de geometrías complejas y de diferentes tamaños, tanto a bajas como a altas presiones. No obstante una de las ventajas que ofrece esta técnica es la posibilidad de orientar el refuerzo

La técnica de RTM sigue un proceso de fabricación muy similar, que básicamente se puede dividir en tres fases:

- I. Colocación del refuerzo o preforma en el molde.
- II. Inyección de la resina en el molde cerrado.
- III. Curado de la resina.

Otras ventajas que ofrece esta técnica:

- Buen acabado superficial por las dos caras.
- Capacidad de producir piezas grandes y complejas.
- Gran variedad de sistemas de resinas posibles.
- Gran variedad de sistemas de refuerzo posibles.
- Volumen y orientación de fibra perfectamente controlable.
- Baja emisión de gases.

Se trata de un proceso de producción muy bien estratificado, y con una secuencia de actuación clara y precisa, lo que ayuda a su implantación en la industria, ya que en cada fase posee un tiempo de actuación óptimo y fácil de determinar, el cual variará en función del diseño de la pieza y de los materiales escogidos.

### **2.3.3      *Factores clave en el procesado***

A pesar de los avances significativos que se han realizado en los últimos años en el campo de los nanocomposites, el procesado de los mismos sigue siendo un aspecto a mejorar en muchos casos. Los principales factores a tener en cuenta para obtener un material compuesto de buenas prestaciones: dispersión, orientación del refuerzo y la interfase entre la matriz polimérica y los nanorrefuerzos (en nuestro caso es CNT).

El objetivo final de una buena dispersión es obtener una distribución homogénea de nanorrefuerzos individuales en toda la matriz polimérica. Sin una dispersión adecuada, los agregados actúan como defectos en lugar de como refuerzo en muchas ocasiones, perjudicando de este modo las propiedades mecánicas del material compuesto. La destrucción de los aglomerados de nanorrefuerzos de carbono o evitar su formación es un reto en la ciencia y tecnología de los nanomateriales compuestos y permitiría la dispersión de nanorrefuerzos individualizados. Las propiedades finales de dichos materiales dependen enormemente de estos factores.

Los sistemas de dispersión de alta energía más utilizados para la obtención de suspensiones estables de nanorrefuerzos son tres:

- Dispersión por ultrasonidos: La aplicación de ultrasonidos en mezclas diluidas y de baja viscosidad permite disgregar los aglomerados que forman los nanorrefuerzos. Para su dispersión es común utilizar sistemas de inmersión. Un elemento metálico (bocina) al que se transmite una vibración ultrasónica que genera una película de vapor formada por pequeñas burbujas. Cuando se produce el colapso del vapor (cavitación) por el incremento de presión, se origina una onda de choque capaz de disgregar los aglomerados de nanorrefuerzos.
- Dispersión por cizalla de alta energía, calandra: Cuando una película líquida es encerrada entre dos superficies sometida a un esfuerzo a cizalladura. Tales esfuerzos se transmiten a los aglomerados y, si la tensión transmitida es lo suficientemente grande, los aglomerados pueden ser fracturados o disgregados.
- Dispersión por agitación toroidal: La agitación toroidal es un fenómeno que se da bajo determinadas condiciones en sistemas de agitación rotatoria. En función de las características reológicas del líquido con el sólido que se va a dispersar, se precisan unas determinadas características geométricas del sistema (diámetro del recipiente de agitación y del rodete o turbina de agitación) y el régimen de agitación (velocidad de giro de la turbina). Por efecto del giro de la turbina, el líquido se ve proyectado contra las paredes del recipiente. El fluido, al colisionar con las paredes del recipiente se divide en dos líneas de flujo. Una ascendente, que revierte sobre la turbina, y otra descendente, que circula por debajo de la turbina. De esta manera, se fomentan la disgregación de los aglomerados y la dispersión del nanorrefuerzo.

El segundo de los objetivos presentados, la mejora de la interacción física y química del nanorrefuerzo con la matriz, puede plantearse según dos estrategias de trabajo:

- Uso de surfactantes: Consiste en incorporar a la superficie del nanorrefuerzo sustancias que disminuyen la tensión superficial asociada a la superficie matriz-refuerzo, cuando la matriz se encuentra aún en estado líquido. Fomentan el mojado de los nanorrefuerzos, por lo que se favorece la formación de la interfase matriz-refuerzo y la disgregación de

los aglomerados. Lamentablemente no existe un surfactante universal capaz de favorecer la dispersión de cualquier tipo de nanofilamento de carbono en cualquier matriz polimérica, pero en general, se pueden utilizar surfactantes iónicos cuando se quieren dispersar en medios acuosos y surfactantes no iónicos cuando se quiere dispersar en medios orgánicos, que debido a la naturaleza de las matrices poliméricas es la opción más común.

- **Funcionalización química:** Consiste en enlazar químicamente, a la superficie del nanorrefuerzo, grupos moleculares afines a la matriz. Estos grupos químicos tienen la capacidad de reaccionar con la matriz polimérica, generando de esa manera una unión química que dota de elevadas propiedades mecánicas a la interfase matriz-refuerzo. La incorporación de tales grupos químicos supone un aumento de la actividad química superficial y, por tanto, de la energía superficial de los nanorrefuerzos. Esto puede aumentar en parte la tendencia del nanorrefuerzo a aglomerarse; sin embargo, se incrementa la afinidad con la matriz siendo más favorable la dispersión del nanorrefuerzo en estas condiciones

La combinación de técnicas físicas y/o química ha permitido el desarrollo de multitud de estudios centrados en el uso de nanoestructuras como refuerzo de matrices poliméricas. La conocida versatilidad de los polímeros unida a la variabilidad de propiedades de las diversas nanoestructuras disponibles en el mercado, hace casi innumerables las potenciales aplicaciones de estos nuevos materiales en campos distintos. Es en este ámbito en el que se desarrollan los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con nanofibras de carbono y, más específicamente, los propuestos en este trabajo: materiales compuestos de matriz epoxídico reforzado con nanofibras de carbono.



# **3. MATERIALES Y MÉTODOS.**



## 3.1. Materiales utilizados

Como hemos comentados anteriormente en la introducción, debido a las buenas características proporcionado por los termoestables, especialmente la resina epoxi, vamos a utilizar RTM6 como matriz del material compuesto, y nanotubos de carbono suministrado por el laboratorio de profesor Mauricio Terrones y funcionalizados en el departamento de materiales de Universidad Carlos III de Madrid como nanorrefuerzos.

A continuación se describen brevemente las principales características de cada uno de estos componentes.

### 3.1.1 *Matriz de RTM6*

La resina epoxi es la familia más utilizada en los materiales compuestos como matriz, debido a sus buenas cualidades y su reducido coste. Dentro de cuales, encontramos con RTM6. El producto es suministrado por la empresa Hexcel, pertenece a la gamma “HexFlow® InfusionResins”. HexFlow® RTM6 es una resina monocomponente ya desgasificada, y es un sistema epoxi premezclada para temperaturas de entre -60 ° C hasta 180 ° C (-75 ° F hasta 350 ° F). A temperatura ambiente, tiene un aspecto de caramelo líquido, pero su viscosidad disminuye rápidamente al aumentar la temperatura de la resina, desarrollado específicamente para cumplir con el requisito de la industria aeroespacial y en el espacio en la transferencia de resina de moldeo avanzada (RTM) del proceso.



**Figura 12: RTM6 sin curar**

Las principales características vienen especificadas en la hoja de “Product Data” ofrecido por el fabricante:



## HexFlow® RTM 6

180°C epoxy system for Resin Transfer Moulding  
monocomponent system

### *Product Data*

#### Description

---

HexFlow® RTM 6 is a monocomponent resin already degassed, specifically developed to fulfil the requirements of the aerospace and space industries in advanced resin transfer moulding (RTM) process.

#### Nature

---

HexFlow® RTM 6 is a premixed epoxy system for service temperatures from -60°C up to 180°C (-75°F up to 350°F). At room temperature, it is a brown translucent paste but its viscosity decreases quickly by increasing the resin temperature.

#### Advantages

---

- Monocomponent system
- Already degassed. Ready for use
- High glass transition temperature
- Excellent hot/wet properties
- Easy to process (low injection pressure)
- Long injection window  $\leq$  150 min at recommended injection temp.
- Low moisture absorption
- Short, simple cure cycles

#### Availability

---

HexFlow® RTM 6 resin is available with a wide range of Injectex®, HexForce® and multiaxials (carbon, glass, aramid, hybrid).

#### Storage

---

- |                         |         |                 |
|-------------------------|---------|-----------------|
| ■ Shelf Life            | @ 23°C  | 15 days maximum |
| ■ Guaranteed Shelf Life | @ -18°C | 9 months        |

#### Typical Resin Properties

---

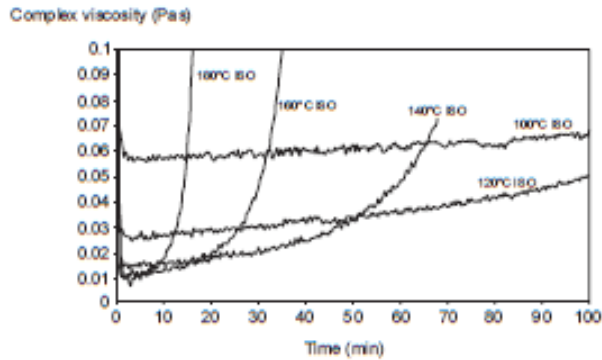
##### Gel Time

Temperature (°C)	Time (min)
120	> 240
140	95
180	30
210	12
240	5

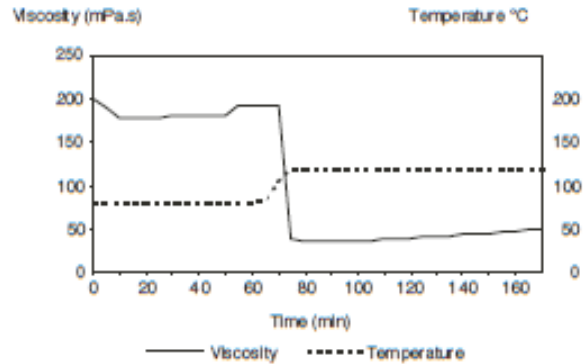


## HexFlow® RTM 6

### Viscosity Profile

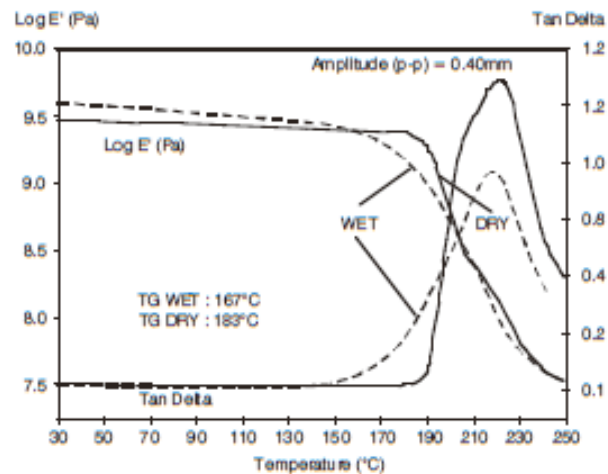


HexFlow® RTM 6 Isothermal viscosity



Viscosity for a standard injection cycle

### Glass Transition Temperature



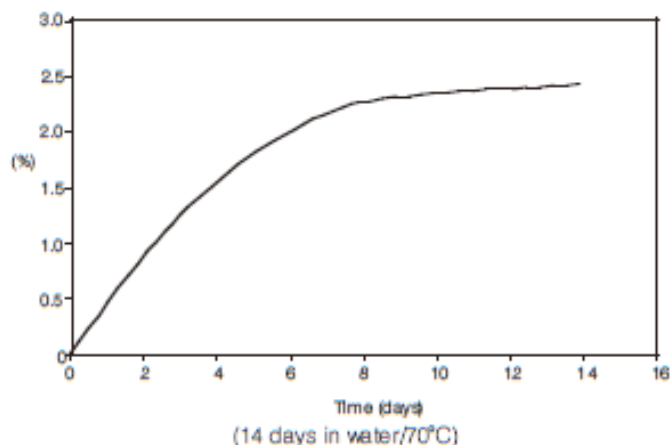
Comparison dry/wet (14 days in water/70°C)

### Viscosity evolution versus storage time at 80°C

	Initial viscosity 120°C (mPa.s)	Viscosity after 2h at 120°C (mPa.s)
T0	33	59
T0 + 2h30 80°C	32	59
T0 + 5h00 80°C	33	63
T0 + 7h30 80°C	35	75
T0 + 10h00 80°C	38	89

T0: time to reach 80°C.

### Water Pick-up (neat resin)



### Neat Resin Properties

	Tensile	Flexure
Strength (MPa)	75	132
Modulus (MPa)	2890	3300
Strain (%)	3.4	
Standard specifications	ASTM D638	ASTM D790

Uncured resin density: 1.11 g/cm<sup>3</sup> at 25°C

Cured resin density: 1.14 g/cm<sup>3</sup> at 25°C

Fracture toughness

(G<sub>IC</sub>/ASTM E399): 168 J/m<sup>2</sup>

### Properties on Composite Laminate

Composition of the laminate: Injectex® G0926: 5H Satin weave of 370g/m<sup>2</sup>, HR 6K

Epoxy powdered fabric

Fibre volume fraction: 57%

HexFlow® RTM 6 resin

Injection pressure of 1 bar + vacuum in mould

Cure cycle 75 min at 160°C

Post-cure cycle 120 min at 180°C (1°C/min)

### Dry/RT Properties

	Tensile Warp	I.L.S. Warp	Compression Warp	In Plane Shear
Strength (MPa)	860	67	700	100
Modulus (GPa)	63	-	60	4.3
Standard specifications	Pr EN 2597 B	Pr EN 2563	Pr EN 2856 TA	ATM 1.0002



## HexFlow® RTM 6 Product Data

### Wet/80°C Properties

	Tensile Warp	I.L.S. Warp	Compression Warp	IPS
Strength (MPa)	830	44	536	78
Modulus (GPa)	63	-	63	35
Standard specifications	Pr EN 2597 B	Pr EN 2563	Pr EN 2850 TA	AITM 1.0002

### Process Specification

#### Injection:

- Preheat resin at 80°C
- Preheat the mould at 120°C
- Inject the resin (80°C) under vacuum/low pressure (1 to 3 bar)

### Standard Cure and Post-cure Cycle

Cure in mould: 75 min at 160°C  
 Free standing post-cure: 120 min at 180°C (ramp: 1°C/min)

### Cure Cycle Possibilities

		Cycle No.1	Cycle No.1 +P.C.	Cycle No.2	Cycle No.3	Cycle No.4	Cycle No.5
Cure cycle							
160°C	min	75	75	120	/	/	/
180°C	min	/	120	/	60	90	120
α poly	%	91	94	91	95	96	96
DMA dry							
Glass Transition	°C	160	183	173	189	193	196
Tan δ onset	°C	166	189	174	194	196	198
Tan δ max	°C	224	222	224	224	222	222
Moisture weight gain 14 days at 70°C	%	2.1	2.4	2.1	2.5	2.55	2.55
DMA wet							
Glass Transition	°C	150	167	155	170	169	170
Tan δ onset	°C	153	162	158	164	165	167
Tan δ max	°C	219	219	195-219	186-215	188-219	187-220

### Important

All information is believed to be accurate but is given without acceptance of liability. Users should make their own assessment of the suitability of any product for the purposes required. All sales are made subject to our standard terms of sale which include limitations on liability and other important terms.

\*Copyright Hexcel Corporation  
 Publication ITA 065e (July 2009)

### For More Information

Hexcel is a leading worldwide supplier of composite materials to aerospace and other demanding industries. Our comprehensive product range includes:

- Carbon Fibre
- RTM Materials
- Honeycomb Cores
- Carbon, glass, aramid and hybrid prepregs
- HexTOOL® composite tooling material
- Structural Film Adhesives
- Honeycomb Sandwich Panels
- Engineered Core
- Reinforcement Fabrics

For US quotes, orders and product information call toll-free 1-800-688-7734

For other worldwide sales office telephone numbers and a full address list please go to:

<http://www.hexcel.com/contact/salesoffices>

### 3.1.2 *Nanorrefuerzos*

Como ya hemos dicho anteriormente las propiedades de un material compuesto dependen en gran medida de parámetros relacionados con los nanorrefuerzos que contiene, su naturaleza, fracción, orientación, dispersión y superficie de interacción son factores determinantes para conseguir una buena transferencia de propiedades entre matriz y nanorrefuerzos. Unas interacciones débiles promueven cavitación lo que aumenta la ductilidad del material. Interacciones o adhesiones fuertes entre matriz y nanorrefuerzos favorecen el incremento de resistencia e interacciones intermedias favorecen la tenacidad a fractura [7].

Los nanotubos de carbono debido a las interacciones de Van der Waals y la gran extensión superficial generalmente están aglomerados y son extremadamente difícil de dispersar y ordenar en un disolvente o matriz. La funcionalización o modificación de la superficie del CNT es una estrategia común para de una forma efectiva prevenir la agregación de nanotubos y así ayudar a dispersarlos [19]. Basándonos en este principio queremos ver el efecto del tipo de interfases, interacción superficie del tubo/resina epoxi, en las propiedades mecánicas finales del material compuesto.

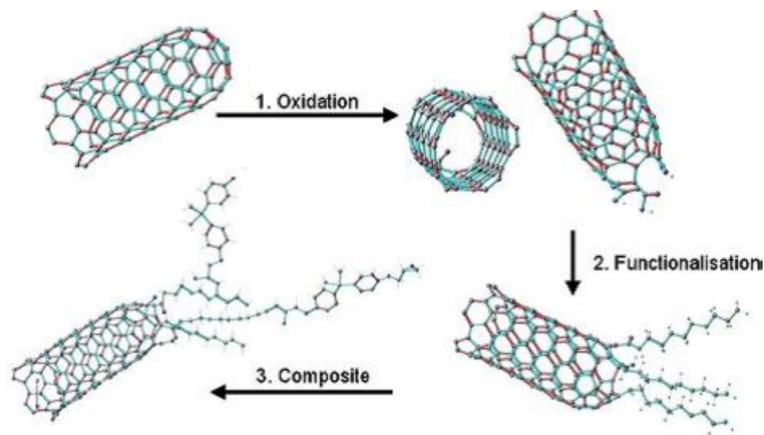
Los nanotubos que vamos a emplear los podemos dividir en dos categorías:

-***“Pristines”***, se utilizan según los recibimos, no llevan ningún tratamiento posterior a su síntesis. Todos ellos han sido sintetizados en el Laboratorio del Profesor Mauricio Terrones por el método CDV (Chemical Vapor Deposition) y son de tres tipos diferentes:

- a. De pared múltiple, denominados MT-R
- b. Dopados con oxígeno, denominados MT-CO<sub>x</sub>
- c. Dopados con nitrógeno, denominados MT-CN<sub>x</sub>

-***“Funcionalizados”*** que han sido sometidos a reacciones químicas en la superficie para una vez oxidados (figura 13) decorarlos con moléculas orgánicas de diferente naturaleza. Los denominaremos, MT-BA (MWCNT funcionalizados con Bisfenol-A), MT-POP (MWCNT funcionalizados con Polioxido de fenilo), MT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MWCNT funcionalizados con peróxido de hidrogeno), y MT-DDS (MWCNT funcionalizados con Diaminodifenilsulfona).

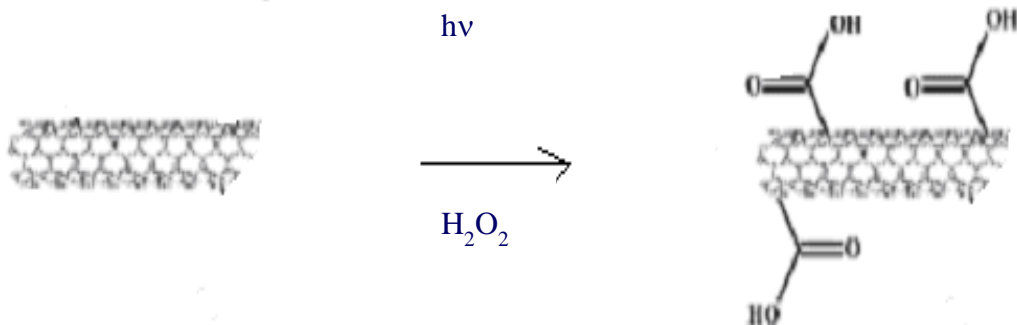




**Figura 13: Funcionalización de nanotubo de carbono**

### 3.1.2.1 MT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MWCNT funcionalizados con peróxido de hidrogeno)

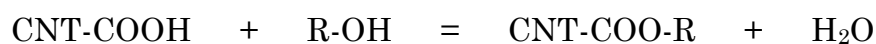
Nanotubos de carbono oxidado con peróxido de hidrogeno y luz ultravioleta (UV) lo que genera grupos carboxílicos en las imperfecciones de la superficie de los tubos y los hace mas solubles en agua y disolventes orgánicos con lo se consiguen una mejor dispersión.



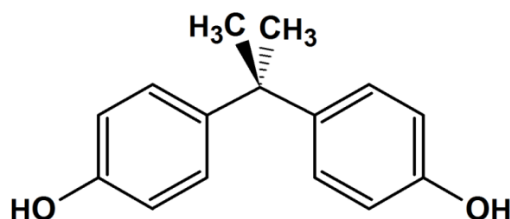
**Figura 14: MWCNTs funcionalizado con peróxido de hidrogeno y luz ultravioleta(UV)**

### 3.1.2.2 MT-BA (MWCNT funcionalizados con Bisfenol-A)

MT-BA es un producto sintetizado por el departamento de materiales de Universidad Carlos III de Madrid. La reacción de funcionalización se basa en la reacción de los grupos carboxílicos de los nanotubos de carbono con los grupos alcohol:



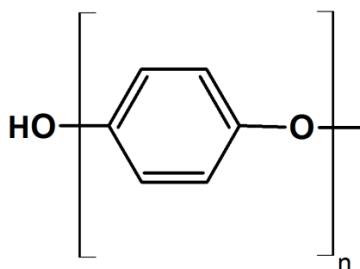
Donde R es el tipo de cadenas con las que hemos funcionalizado, en este caso es BA, bifenol A, su estructura química tiene siguiente forma:



**Figura 15: Estructura química de BA (Bifenol A)**

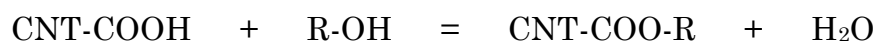
### 3.1.2.3 MT-POP (MWCNT funcionalizados con Polioxido de fenilo)

POP o POF es Polioxido de fenilo, esta sintetizado por departamento de materiales de Universidad Carlos III de Madrid, y su estructura química es:



**Figura 16: Estructura química de POP (Polioxido de fenilo)**

Se trata de mismo reacción que la de MT-BA, es la reacción de los grupos carboxílicos de los nanotubos de carbono con los grupos alcohol:

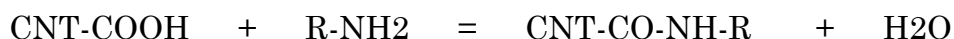


Donde el tipo de cadenas con las que hemos funcionalizado es POP.

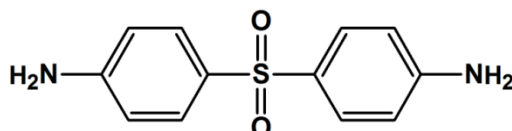
### 3.1.2.4 MT-DDS (MWCNT funcionalizados con Diaminodifenilsulfona)

Diaminodifenilsulfona (DDS), también es uno de los que han sido sintetizados por el departamento de materiales de la Universidad Carlos III de Madrid.

Este caso es una reacción de los grupos carboxílicos de los nanotubos de carbono con los grupos amina:



El tipo de cadenas es DDS, y su estructura química es:



**Figura 17: Estructura química de DDS (DiaminoDifenilsulfona)**

## **3.2 Métodos**

### **3.2.1 *Técnicas de preparación de las dispersiones***

#### **3.2.1.1 Homogeneizador ultrasonido VCX 500-750 (watts)**

Como hemos comentado en el apartado de introducción, el efecto de la interfase es un factor muy importante en los materiales compuestos ya que un buen contacto entre la matriz y los nanorrefuerzos mejora en general sus propiedades mecánicas. Para asegurar esa buena interacción física y química no es suficiente con la técnica de la funcionalización química, es también necesario incorporar un proceso físico de dispersión de alta energía.

En nuestro caso, hemos optado por el método de dispersión por ultrasonidos con el homogeneizador ultrasonido VCX 500-750 (500watts-750 watts), ofrecido por la empresa “Sonics & Materials, inc”. El homogeneizador tiene una pantalla digital, se muestra de forma continua los valores de la cantidad real de la energía (en vatios) que está siendo entregado a la sonda y los ultrasonidos.

Una de las características más importantes de este equipo es que tiene un nivel de automatización muy alta. Donde se encuentra con un sistema de sintonización y control de frecuencia automática, que elimina la necesidad de un ajuste constante de la potencia suministrada. También tiene el controlador de temperatura integrado, se actúa ante un imprevisto sobrecalentamiento perjudicial de la muestra y cuando la temperatura de la muestra alcanza un límite predeterminado, se para automáticamente el ultrasonido para garantiza la integridad del proceso, este sistema permite el control de proceso y seguimiento a partir del 1 ° C a 100 ° C. Al ser un sistema automático basado en microprocesador, es programable, con una alta precisión digital, y tiene una memoria que se puede almacenar hasta 10 procedimientos diferentes para evitar la duplicación innecesarias, y automatizar las tareas repetitivas. Además, este sistema realiza un trabajo de compensación automática de la amplitud, que asegura una amplitud de sonda uniforme independientemente de las variables de las condiciones de carga encontradas durante el procesamiento de ciclo. Por último, es un equipo fácil de usar, visualización de los diferentes variables en tiempo real, menús con el espacio a rellenar de forma intuitiva.



**Figura 18: Homogeneizador ultrasonido VCX500-750 (watts)**

El objetivo principal de este método es intentar desagregar los aglomerados de nanorrefuerzos a través de la onda de choque producida por incremento de presión después del colapso de las pequeñas burbujas generadas por la vibración ultrasónica. Para asegurar el funcionamiento, las condiciones aplicadas son:

- Potencia: 750watts.
- Frecuencia: 20kHz.
- Tiempo de funcionamiento: 1min.
- Amplitud: 40%.

La importancia de este hecho podemos demostrar con la siguiente figura:

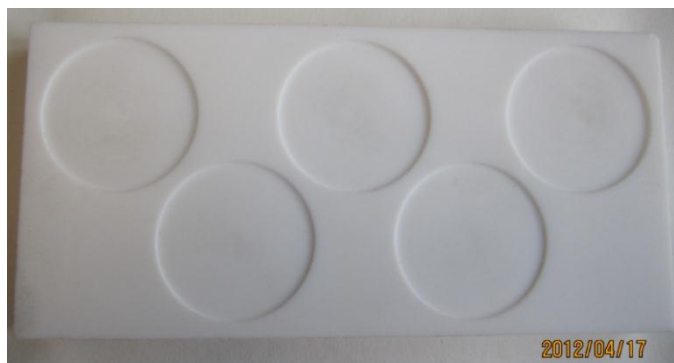


**Figura 19: Las disoluciones antes (Izquierda) y después (Derecha) de aplicar ultrasonido Técnicas de preparación de probetas**

### 3.2.1.2 Diseño del molde

El molde utilizado para obtener las muestras está hecho con teflón, con el objetivo de que soporte las altas temperaturas durante el proceso de curado, y sobre todo, el teflón es un material antiadherente, que facilita el proceso de desmoldado de las muestras curadas.

El molde tiene una dimensión de 200mm x 96mm x 8.7mm. La superficie de la parte superior es completamente lisa, con 5 pozos de forma cilíndricos, de un diámetro 47.5mm, con profundidad de 1mm o 0.5 mm dependiendo de la concentración de muestras.



**Figura 20: Imagen real del molde utilizado para obtener muestras**

La limpieza del molde es delicada, para no rayar a la parte inferior de los huecos, pulidas a espejo, para obtener probetas sin defectos superficiales que luego pueden interferir en las medidas de propiedades mecánicas.

## **3.2.2      *Técnicas de Caracterización***

### **3.2.2.1              Caracterización mecánica, Tracción.**

Para observar variaciones en las propiedades mecánicas por efecto de los diferentes nanotubos, un ensayo mecánico como el ensayo de tracción es imprescindible para determinar las variables importantes como resistencia, módulo de Young, límite elástico y tenacidad de los materiales compuestos.

El equipo que utiliza para realizar el ensayo de tracción es Autograph AG-I, ofrecida por una empresa japonesa, “Shimadzu” que pertenece a la gamma de “Universal Testing Machines”, equipada con una célula de carga de 5 kN, y funciona con el software “Trapezium2”.

Autograph AG-I tiene las siguientes características importantes:

- 1- Buen sistema de seguridad, por ejemplo, parada de emergencia duplicada, límite de carga máxima para evitar sobrecarga, indicador de rango de movimiento de la célula de carga.
- 2- Alta variabilidad, está diseñado para un gran multitud de ensayos mecánicos, como tracción, flexión a 3 y 4 puntos (ver más aplicaciones), además tiene distintos tipos de mordazas para adaptarse a diferentes materiales.
- 3- Alta manipulación, especialmente en el sistema informático (Trapezium2), manejo muy intuitivo.
- 4- Alta fiabilidad de los resultados, alta precisión y una gran capacidad de análisis y tratamiento de los resultados.
- 5- Visualización clara de la evolución de los principales variables en tiempo real.
- 6- Posible grabación de los cambios físicos de probetas en los ensayos.



**Figura 21: Autograph AG-I**

La ventaja más destacada de este equipo es la disponibilidad de una gran variedad de tipos de mordazas, que permiten realizar multitud de ensayos, estas mordazas están diseñadas de forma que se adapta mejor a los distintos tipos de materiales ya sean tanto frágiles como dúctiles.

Como nuestro principal objetivo es el ensayo de tracción, centramos en los tres tipos de mordazas para las pruebas de tensión de distintos tipos de materiales, sus características son:

Mordaza tipo cuña sin movimiento<MWG> Aplicaciones: Plásticos, Metales, Maderas.					
Capacidad de la agarradera	Cara de la agarradera estándar				Capacidad de agarradera superior(kg)
	Cara de la agarradera	Margen (mm)	Ancho de la agarradera(mm)	Longitud de agarradera(mm)	
250kN	Dientes limados para especímenes planos	0 to 8.5	50	75	33
100kN		0 to 7	40	55	10
50kN		0 to 7	40	55	9.5
20kN		0 to 7	25	55	3.6
5kN		0 to 7	25	55	3.6

**Tabla 3: Característica de Mordaza tipo cuña sin movimiento<MWG>**

Mordaza tipo tornillo plano<SCG> Aplicaciones: Goma, Plásticos, Textiles, Telas, Papel.					
Capacidad de la agarradera	Cara de la agarradera estándar				Capacidad de agarradera superior(kg)
	Cara de la agarradera	Margen (mm)	Ancho de la agarradera(mm)	Longitud de agarradera(mm)	
5kN	Dientes	0 to 16	60	50	2
1kN	limados	0 to 15	50	30	0.7
50N	Planas	0 to 14	35	25	0.3

**Tabla 4: Característica de Mordaza tipo tornillo plano<SCG>**



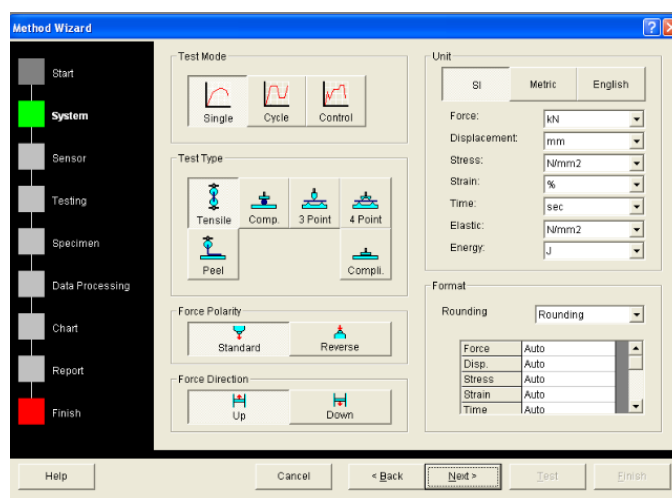
Mordaza Neumáticas planas<PFG> Aplicaciones: Goma, Plásticos, Textiles, Telas, Papel.					
Capacidad de la agarradera	Dimensiones externas(mm)		Ancho de la agarradera (mm)	Margen (mm)	Capacidad de agarradera superior(kg)
	W	L (Superior/inferior)			
10kN	154	268.5/278.5	60	0 to 10	—
5kN	154	224/235	60	0 to 6	5.7
1kN	102	163/174	50	0 to 6	1.7
50N	64	118/135	35	0 to 6	0.4

**Tabla 5: Característica de Mordaza Neumáticas planas<PFG>**



**Figura 22: Mordaza del tipo cuña sin movimiento<MWG> (Izquierda), tipo tornillo plano<SCG> (Centro) y Neumáticas planas<PFG> (Derecho)**

Gracias al programa “Trapezium2”, que ofrece un manejo más gráfico y con mayor facilidad. La mayoría de los ensayos se podría controlar con el ordenador de forma muy intuitiva, proporcionando un resultado más fiable y detallado.



**Figura 23: Ventana de configuración del programa “Trapezium2”**

Las condiciones básicas de trabajo son:

- Test mode: Single.
- Test type: Tensile.
- Force Polarity: Standard.
- Maximum Force: 5kN.
- Speed: 1mm/min.
- Break condition: Sensitivity=50%FS/Sec, Level=5%FS.
- Break action: Stop.

### **3.2.2.2 Caracterización morfológica mediante microscopía de barrido electrónico**

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, dándonos información morfológica del material analizado.

El equipo empleado para llevar a cabo esta técnica fue un ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) Philips XL30.



**Figura 24: Equipo ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) Philips XL30.**

Cuando la muestra es un material no conductor, como son la mayoría de los polímeros, al incidir sobre ella un haz de electrones, éste se carga electrostáticamente. Esto genera una inestabilidad en la corriente y una desviación continua del haz de electrones que impide la observación nítida de la muestra. Para evitar este fenómeno, se recubre la muestra con una fina capa de material conductor. Además, este recubrimiento evita la posible degradación de la muestra por calentamiento al incidir el haz de electrones sobre ella.

En la realización de este trabajo se ha empleado esta técnica para estudiar la superficie de fractura de las muestras. Como datos importantes para comparar los distintos nanomateriales sintetizados en nuestro trabajo nos fijaremos en la homogeneidad del material y/o huella de rotura que nos indicara fragilidad o ductilidad del material así como defectos estructurales, grietas, poros, mojabilidad del refuerzo, dispersión, orientación, etc.



# **4. PARTE EXPERIMENTAL**



## 4.1. Disolución y dispersión de los nanotubos en isobutanol por ultrasonidos de alta potencia

Como hemos mencionado anteriormente, la formación de aglomerados de nanotubos en el material afecta negativamente a sus propiedades mecánicas. Los aglomerados impiden la interacción del refuerzo con la matriz, creando interfases débiles e incapaces de transferir propiedades entre matriz y refuerzo y generan defectos, que favorecen la formación y propagación de grietas.

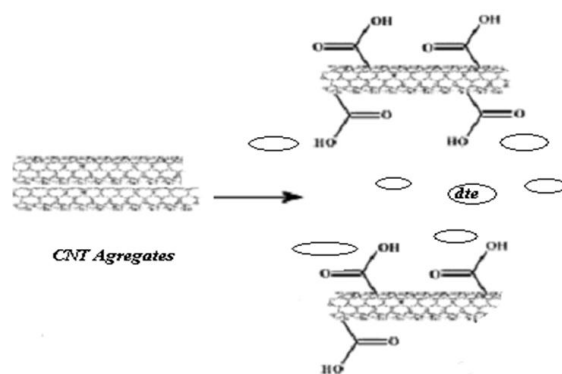
Con el objetivo de conseguir una distribución uniforme y un buen contacto superficial entre matriz y nanotubos, es imprescindible hacer una dispersión estable previa de los nanotubos en un disolvente orgánico mediante el ultrasonido y posteriormente eliminamos el disolvente por filtración a la vez que organizamos los tubos en un filme.

El disolvente orgánico más adecuado para nuestro tipo de tubos es Isobutanol. La superficie de los nanotubos es muy inerte y mediante fuerzas de Van der Waals tiende a unirse a otros nanotubos. Nuestros nanotubos están oxidados y/o dopados superficialmente por lo que tienen grupos carboxílicos, alcoholes y cetonas en su superficie, y como semejante disuelve a semejante los nanotubos se disuelven mejor en los alcoholes, **figura 25**. Dentro de distintos disolventes alcohólicos, el isobutanol ha sido comprobado experimentalmente que es el mejor disolvente.

El isobutanol utilizado en nuestro caso ha sido proporcionado por la empresa Scharlab, S.L., su nombre comercial es “Alcohol isobutílico”. Es un producto peligroso, inflamable, y que puede provocar irritación cutánea y de las vías respiratorias.



**Figura 25: Pictogramas de peligro de Isobutanol.**



**Figura 26: CNT con -OH en su superficie**

Los distintos pasos de preparación consisten en:

- 1- Pesar 50 – 100 mg de nanotubos.
- 2- Echar 70 ml de isobutanol sobre los nanotubos.
- 3- Limpiar el sonotrodo del ultrasonido.
- 4- Colocar la disolución preparada dentro de la caja de protección.
- 5- Activar homogeneizador de ultrasonido con la condición de trabajo mencionado en el apartado 3.2.1.1.
- 6- Añadir 3 gotas de amoníaco acuoso.

El uso de amoníaco tiene como objetivo hacer que la disolución sea básica. Ya hemos mencionados que nuestros tubos en mayor o menor medida poseen grupos -COOH en la superficie por lo que un pH básico ayuda a estabilizar la dispersión. Antes de filtrarla disolución de nanotubos, la dejamos reposar al menos un día para asegurarnos de que los agregados precipiten y los nanotubos en disolución son aquellos que están bien desagregados.



**Figura 27: Disolución dentro de la caja de protección**



## **4.2. Filtración a vacío y obtención del buckypaper**

Para realizar el proceso de la filtración se utiliza un filtro “TefSep”, teflón (PTFE) laminado, con un diámetro de 47mm, y tamaño de poro es de 0.45 $\mu$ m.

Hemos elegido el filtro de teflón porque es un material inerte y antiadherente. Esa propiedad lo hace muy resistente frente al ataque de infinidad de productos químicos y disolventes. Por otro lado, dada la antiadherencia permite desprender con relativa facilidad el filme de nanotubos que por filtración queda soportado sobre él.

Además, el teflón resulta ser excelente dentro de un amplio rango de variación de temperaturas extremas. Ese rango se mueve entre los 260 °C (alta temperatura) hasta los –240 °C (temperatura muy baja o de criogenización), sin que se alteren sus propiedades físicas. Por otra parte, su punto de fusión inicial es de aproximadamente 342 °C.

El procedimiento se realiza en siguiente orden:

- 1- Pasa por el homogeneizador ultrasonido, para evitar precipitados.
- 2- Dividir la disolución de dos botes de 30ml.
- 3- Limpiar y preparar el montaje del sistema de filtración de vacío.
- 4- Colocar filtro.
- 5- Abrir grifo, para hacer vacío.
- 6- Echar la disolución preparada.



**Figura 28: Sistemas de filtración utilizado**



Figura 29: Buckypaper preparada para secar en la estufa de vacío

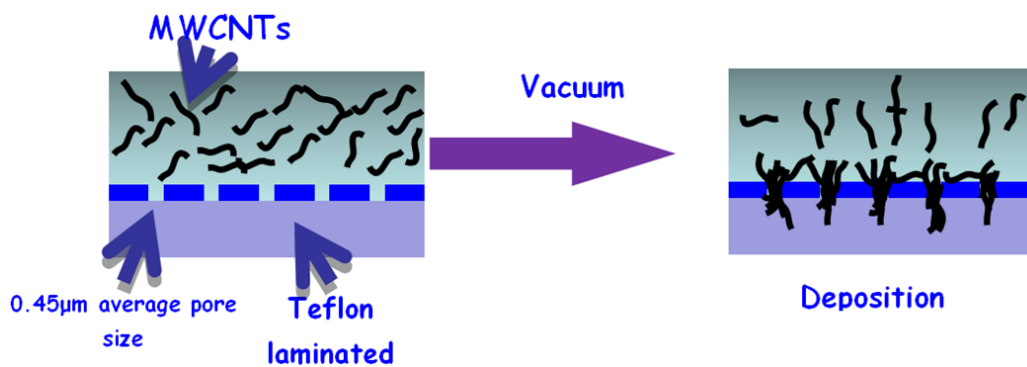


Figura 30: Proceso de filtración

Cuando terminamos de filtrar hay que eliminar el disolvente del buckypaper, poniéndolo durante un día, **figura28**, en una estufa de vacío con una temperatura de 90°C.

### 4.3. Síntesis de composites por Peeling y curado de la resina

Antes de empezar y aunque teóricamente la resina RTM6 se trata de un producto que viene “desgasificado de fabrica” según la hoja técnica que aparece en el apartado 3.1.1. Según observamos en la figura adjunta es adecuado realizar una nueva desgasificación para eliminar las microburbujas, como se puede observar en la **figura31**, generadas posiblemente en los trasvases de material.

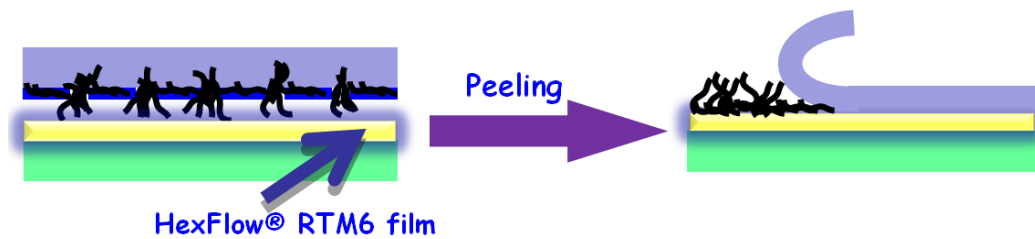


**Figura 31: Resina epoxi RTM6 curada y no desgasificada.**

Después de la desgasificación de la resina, los pasos que seguimos para fabricar el material compuesto son:

- 1- Se lleva la resina RTM6 a 90°C, hasta que queda suficientemente fluida para trasvasar con mayor facilidad.
- 2- Limpiar el molde. Cualquier residuo puede provocar defectos en las probetas finales.

- 3- Echar resina y pasa una regla, **figura 36**, para distribuir bien la resina sobre el molde y asegurarnos de que todos los pozos están repletos y con la cantidad adecuada de prepolímero.
- 4- Poner buckypaper, soportado en el filtro, sobre la resina, y guardar en nevera durante 45min.
- 5- Cuando la resina está congelada, se hace el proceso de “Peeling”, que consiste en dar un tirón del filtro y dejar el buckypaper anclado sobre la superficie de la resina, solidificada por la temperatura, **figura 31**, orientando los tubos en la dirección del peeling.
- 6- Poner en estufa para curar a 160°C durante 75min.
- 7- Post-Curado a 180°C durante 2horas, **figura 34**.



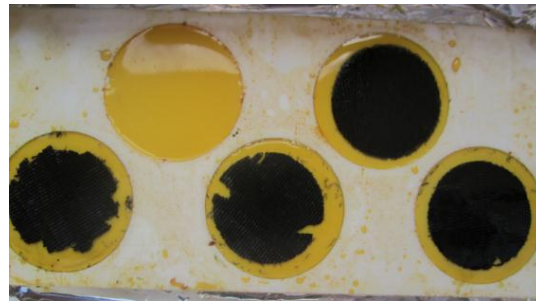
**Figura32: Proceso de “Peeling”**



**Figura33: Resina sobre molde**



**Figura34: Después de “Peeling”**



**Figura35: Después de curado**

## 4.4. Muestras obtenidas

Las muestras obtenidas en este proceso tiene la forma del molde, obleas con un diámetro de 47.5mm y espesor de 1 y 0.5mm, pero la parte útil está limitada por el tamaño del buckypaper, por lo que queda un cerco solo de resina, sin nanotubos, con lo cual, es necesario el mecanizado posterior para obtener probetas lo mas homogéneas posibles.



**Figura 36: Muestra obtenida**

Como se puede observar en la **Figura 36**, al buckypaper queda retenido en la superficie de la resina curada ya que aunque lo depositamos sobre el prepolímero fluido, 60°C, el peso de los tubos y la tensión superficial de la resina no son suficientes para que el buckypaper penetre al interior del film de resina y se distribuya homogéneamente en todo el volumen.



**Figura 37: La capa de nanotubos en la muestra**

Cuando el espesor de la probeta es de 1mm la relación de volumen entre la resina pura que queda por debajo y el buckypaper de la superficie (100µm aprox.) es muy elevada por lo que al aplicar la regla de las mezclas para obtener las propiedades del nanocompuesto el efecto será como ensayar resina pura sin CNTs. Esto no parece muy conveniente por lo que se decide preparar probetas de menor espesor, 0.5mm.

## 4.5. Preparación de las probetas para el ensayo

A partir de cada una de las probetas en forma de oblea tenemos que obtener por mecanizado al menos cinco probetas iguales para realizar los ensayos mecánicos.

La dimensión de las probetas (limitada por el tamaño de los filtros) que vamos a ensayar no puede adecuarse a ninguna Norma establecida para este tipo de materiales, tan solo tendremos en cuenta que el ensayo sea viable ya que lo que queremos no es obtener valores absolutos sino comparación entre los distintos materiales que hemos fabricado. En este caso, por la limitación técnica en la precisión de la cortadora que se usa, **figura 37**, cortamos tiras de un ancho de 2,45mm ( $\pm 0.03$ ), para conseguir un máximo aprovechamiento del material. La longitud total de las probetas es de 28mm, distancia entre la mordaza más la longitud necesaria para sostener la probeta con mordaza:  $l_{total} = 16\text{mm} + 2 \cdot 6\text{mm} = 28\text{mm}$ . Luego las probetas finales a ensayar tendrán las dimensiones aproximadas de **3x28x1mm**.



Figura 38: Cortadora de probetas

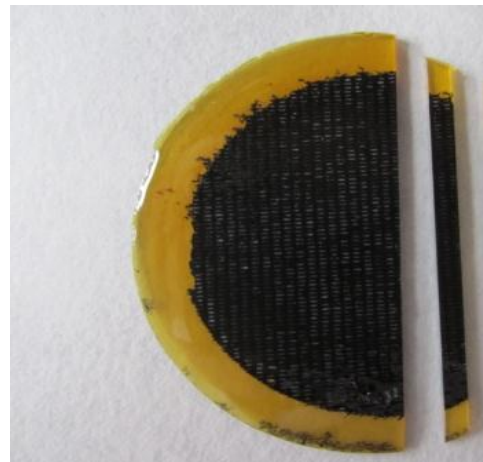


Figura39: Probeta cortada



## 4.6. Caracterización mecánica- Ensayo de Tracción

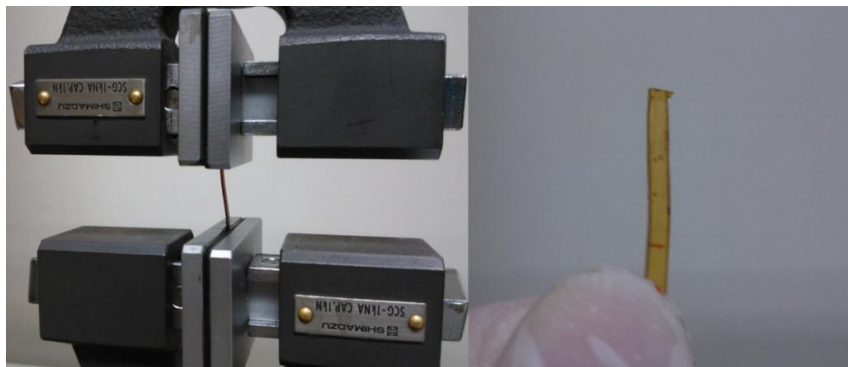
Como hemos mencionado antes, Autograph AG-I es un equipo muy avanzado con una gran multitud de funciones, y vamos a centrar solamente nuestro experimento específicamente en su aplicación sobre el ensayo de tracción.

Primero hay que elegir el tipo de mordaza adecuada para nuestras probetas. En este caso, nuestras probetas tienen dimensiones muy pequeñas, con una fuerza máxima de rotura menor de 200N, por tanto, utilizamos la mordaza tipo tornillo plano <SCG>. Además como se trata de un material compuesto con matriz termoestable, y por tanto muy frágil, se elige una mordaza de cara plana y con una capa de goma (ver **figura 40**), para no dañar a las probetas, ya que cualquier tipo de fisura superficial provocado por las marcas o dientes de la mordaza conlleva a una fractura del material.



**Figura 40: Mordaza con goma de protección**

Después de haber elegido la mordaza correcta, se debe colocar la probeta centrada y bien perpendicular, para evitar la torsión al traccionar, como se puede observar en la **figura 41**.

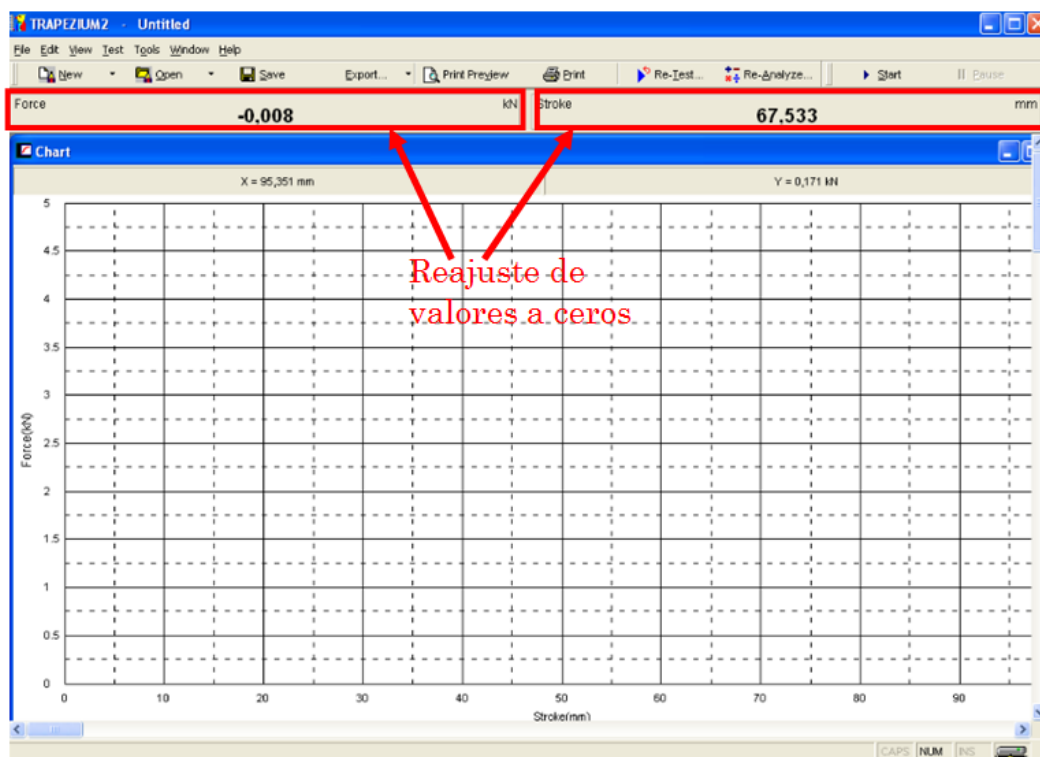


**Figura 41: Efecto de torsión**



Para dar por bueno un resultado y escoger ensayos fiables se realizan al menos tres ensayos de diferentes probetas de la misma muestra. Antes de empezar, es necesario medir las dimensiones reales de cada probeta (puede haber ligeras variaciones entre unas y otras), y hay que limpiar bien la probeta, para evitar posibles deslizamientos por falta de adherencia en las mordazas.

Cuando la probeta este bien colocada, se introduce las condiciones de trabajo mencionadas en el apartado 3.2.2.1, y se toma como cero la fuerza y posición inicial del equipo, después del reajuste, se activa el ensayo pinchando “Start” y el equipo toma datos fuerza(N)-elongación(mm).



**Figura 42: Valores que necesitan reajustar**

Al terminar el ensayo, el programa “Trapezium2” permite guardar los resultados en formato especial del programa, y tiene la opción de exportarlos en forma ASCII para poder tratar y analizar los resultados.



# **5. RESULTADOS.**



## 5.1. Caracterización mecánica

### 5.1.1. *Base teórica y Tratamiento de resultados*

El ensayo de tracción realizado por el equipo registra carga frente alargamiento. Estas medidas de carga-alargamiento dependen de las dimensiones de la probeta. Por ejemplo, se requerirá el doble de carga para producir el mismo alargamiento si el área de la sección de la probeta se duplica. Para eliminar estos factores geométricos en lugar de trabajar con fuerza y alargamiento transformamos los parámetros en tensión y deformación nominal [20]. Por lo tanto, nuestro análisis se basará principalmente en el estudio de las curvas promedio(al menos 3 probetas) tensión - deformación ( $\sigma$  vs  $\varepsilon$ ).

La tensión nominal se define mediante la relación:

$$\sigma = F/A_0$$

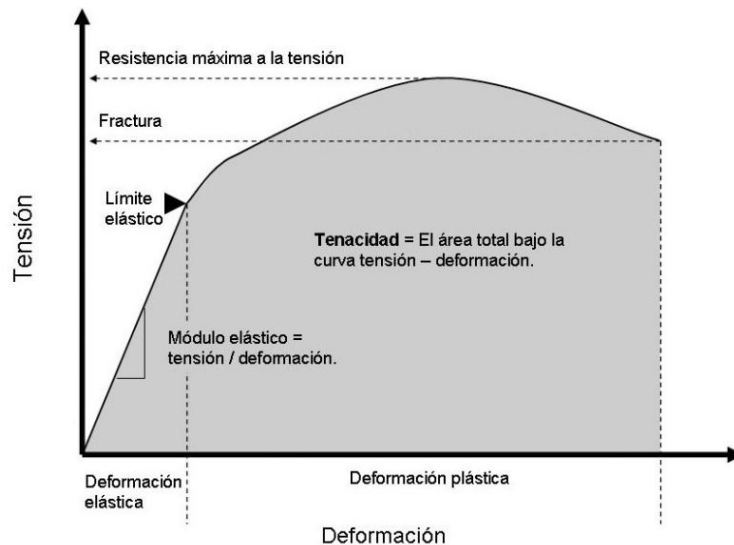
Donde F es la carga instantánea aplicada perpendicularmente a la sección de la probeta, en unidades de Newton (N), y  $A_0$  es el área de la sección original antes de aplicar la carga, como en nuestro caso, se trata de unas probetas de pequeña dimensión, la unidad de  $A_0$  es milímetros cuadrados ( $\text{mm}^2$ ), y la unidad de la tensión nominal obtenida es Megapascal (MPa).

La deformación se calcula de siguiente manera:

$$\varepsilon = l_i - l_0 / l_0 = \Delta l / l_0$$

En donde  $l_0$  es la longitud original antes de aplicar la carga, y  $l_i$  es la longitud instantánea. La cantidad obtenida de la operación  $l_i - l_0$  se indica simplemente mediante  $\Delta l$ , y es el alargamiento producido por la deformación. La deformación nominal no tiene unidades, y los valores están expresados sobre la unidad.

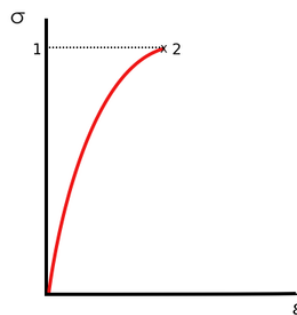
La forma habitual de las curvas tensión deformación y la información que podemos obtener de ellas se resume en la siguiente gráfica:



**Figura 43: Curva tensión ( $\sigma$ ) vs. deformación ( $\epsilon$ )**

A partir de esta curva representada por el resultado de un ensayo de tracción se puede extraer mucha información, por ejemplo resistencias y rigidez de un material.

Como nuestras probetas se componen de un material termoestable, la deformación plástica es mínima y el material se rompe antes de deformarse de manera permanentemente, por lo tanto, en nuestro caso, la curva de tensión-deformación tiene siguiente forma:



**Figura 44: Curva tensión ( $\sigma$ ) vs. deformación ( $\epsilon$ ) de un material termoestable**

La fractura se produce en el punto 2, y  $\sigma_1$  es la tensión máxima, también la tensión de ruptura.

El pendiente de esta curva se conoce como Módulo de elasticidad o Módulo

de Young (E). Como se trata de un ensayo uniaxial, cumple la relación de la ley de Hook [21]:

$$E = \sigma / \varepsilon$$

Está íntimamente relacionado con la energía de enlace de los átomos, y normalmente se toma como una medida de la rigidez del material. Una pendiente muy acentuada en la zona elástica de la curva tensión-deformación indica que se requiere de grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente. Se dice, entonces, que el material tiene un módulo de elasticidad alto, o que el material es rígido.

### 5.1.2 *Análisis de resultados*

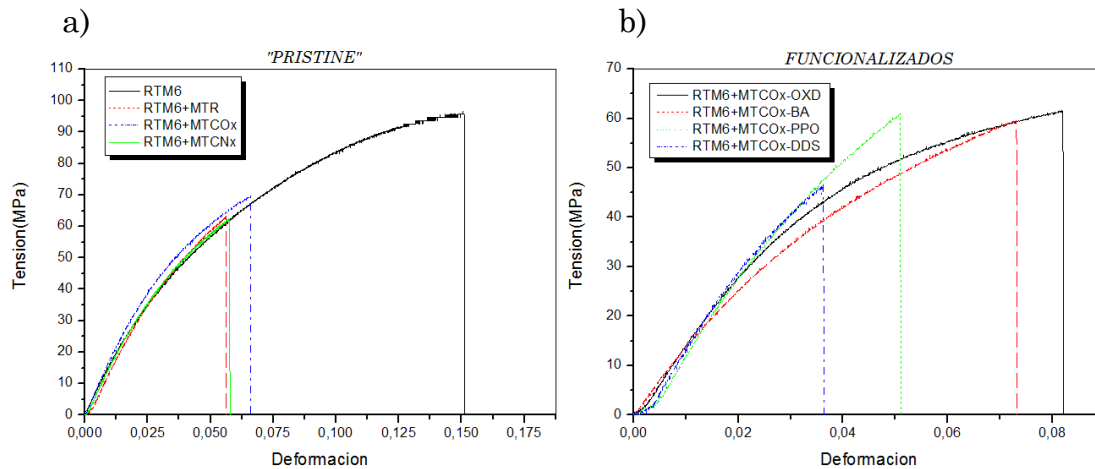
Las probetas a ensayar se resumen en la siguiente tabla:

Probetas a ensayar		
Espesor	CNT	Nombre de muestras
1mm	Pristine	RTM6(sin tubos)
		MT-R
		MT-CO <sub>x</sub>
		MT-CN <sub>x</sub>
	Funcionalizado	MT-BA
		MT-POP
		MT-DDS
		MT-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0.5mm	Pristine	RTM6
		MT-R
		MT-CO <sub>x</sub>
		MT-CN <sub>x</sub>
	Funcionalizado	MT-BA
		MT-POP
		MT-DDS
		MT-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

**Tabla 6: Resumen probetas a ensayar**

### 5.1.2.1

### Nanocompuestos de CNT con un 1mm de espesor.



**Gráfica 1: Curvas tensión ( $\sigma$ ) vs. Deformación ( $\epsilon$ ) de nanocompuestos a) Pristines y b) Funcionalizados**

Podemos observar como la **incorporación de los nanotubos de carbono ha incrementado en todos los casos el Modulo Young del material** aunque la resistencia y tenacidad es inferior al de la resina pura. Por otro lado tal y como pretendíamos con este estudio, podemos distinguir comportamientos diferentes en la elongación en función del tipo de nanotubos aunque todos tienen unas resistencias similares.

El efecto de la disminución de resistencia frente a la resina pura puede ser debido a que los nanotubos actúan como defectos, o bien porque la dispersión no ha sido eficaz, aparición de aglomerados (descartado al observar fotos de SEM, **apartado 5.2**), o bien, el método de preparación de los materiales compuestos no es adecuado. Se generan microdefectos en el material, burbujas o mala impregnación de los tubos, que altera negativamente su resistencia

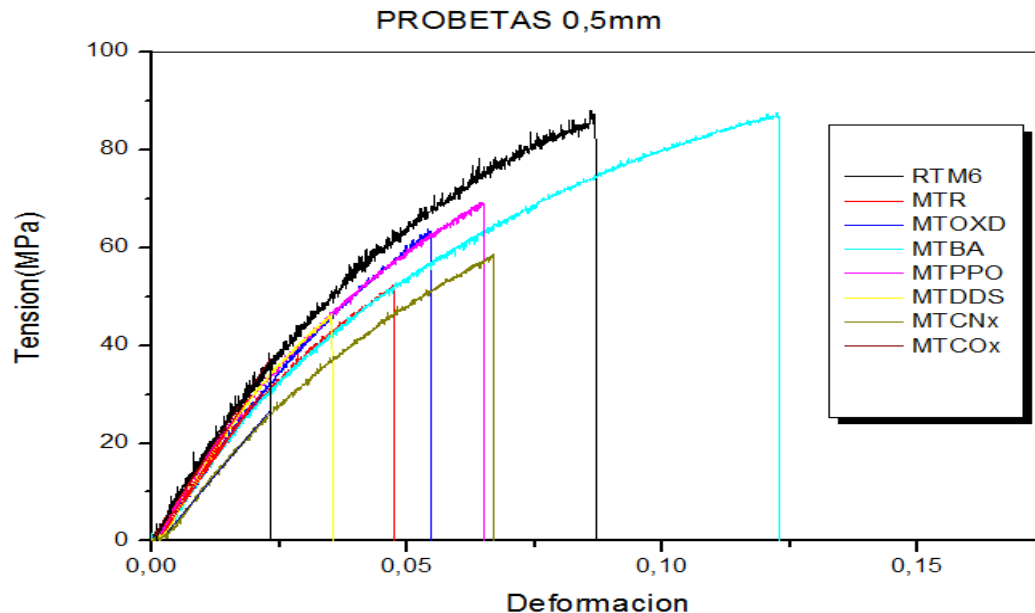
Para confirmar este hecho, tendremos que comparar estos resultados con los de las muestras de 0.5mm y ayudarnos de la microscopía de SEM.



### 5.1.2.2

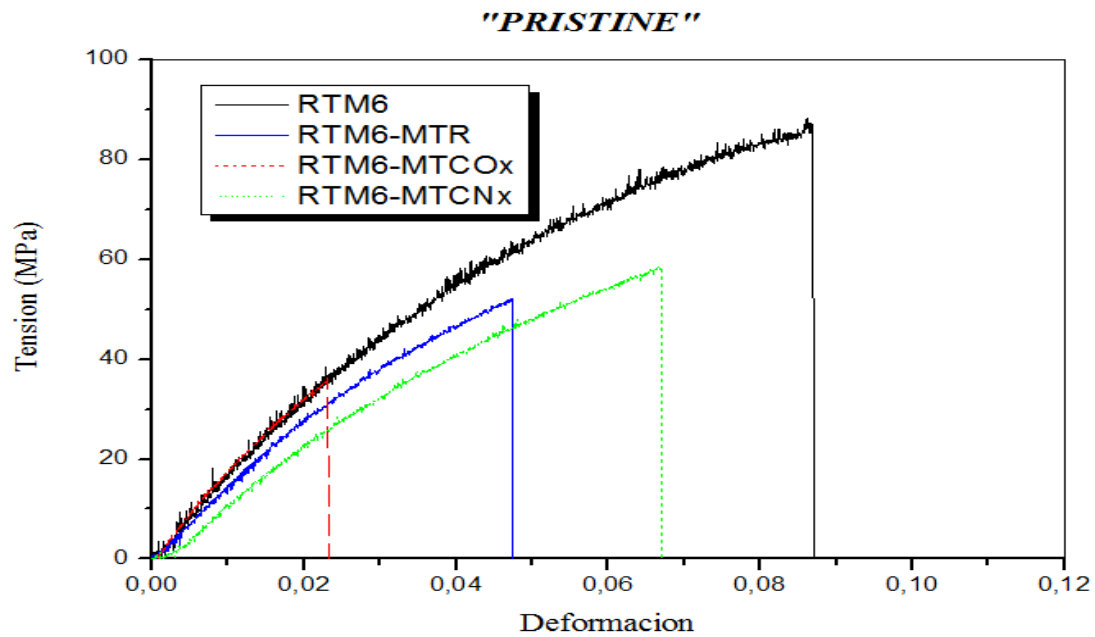
### Nanocompuestos de CNT con un 0.5mm de espesor

En el caso de las muestras de 0.5mm los resultados están representados en la siguiente gráfica:



**Gráfica 2: Curva  $\sigma$  vs  $\epsilon$  de las muestras de 0.5mm**

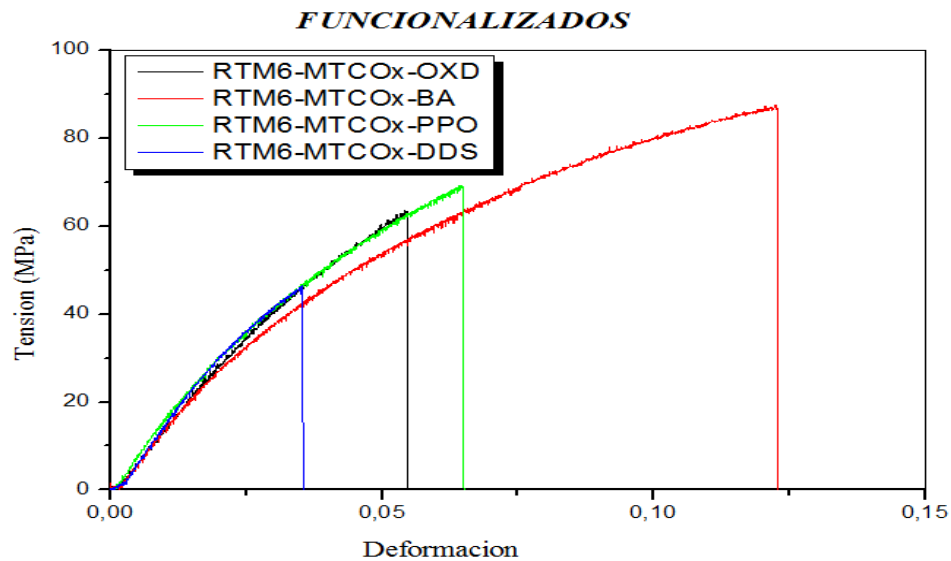
En la grafica 2, se puede ver más claramente los diferentes comportamientos entre distintos tipos de nanotubos de carbono, y aunque siguen presentando peores resultados de resistencia que la resina pura RTM6 la diferencia es inferior que en el caso anterior. Creemos que los resultados de las muestras de 0.5 mm tiene mayor fiabilidad que las del 1mm por lo ya comentado en el apartado 4.4, en la que queda explicado que el buckypaper queda en la superficie de la resina.



**Gráfica 3: Curva tensión ( $\sigma$ ) vs. deformación ( $\epsilon$ ) de los nanocompuestos con CNT Pristine de 0.5mm de espesor**

Nombre	Espesor(mm)	Tensión Max(MPa)	Modulo Young(MPa)
RTM6	0.5	86.01	1578
R	0.5	52.15	1410
COx	0.5	35.8	1958
CNx	0.5	58.5	1236

**Tabla 7: Propiedades mecánicas de nanocompuestos Pristine de 0.5mm**



**Gráfica 4: Curva tensión ( $\sigma$ ) vs. deformación ( $\epsilon$ ) de nanocompuestos con CNT funcionalizados de 0.5mm**

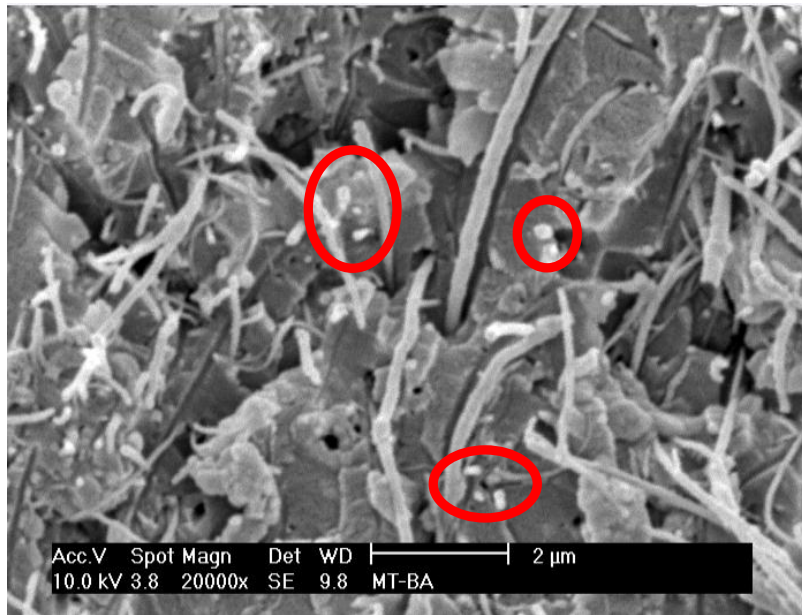
Nombre	Espesor(mm)	Tensión Max(Mpa)	Modulo Young(Mpa)
BA	0.5	87.5	1467
POP	0.5	69.06	1500
DDS	0.5	45.85	1701
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5	63.1	1522

**Tabla 8: Propiedades mecánicas de nanocompuestos con CNT funcionalizados de 0.5mm**

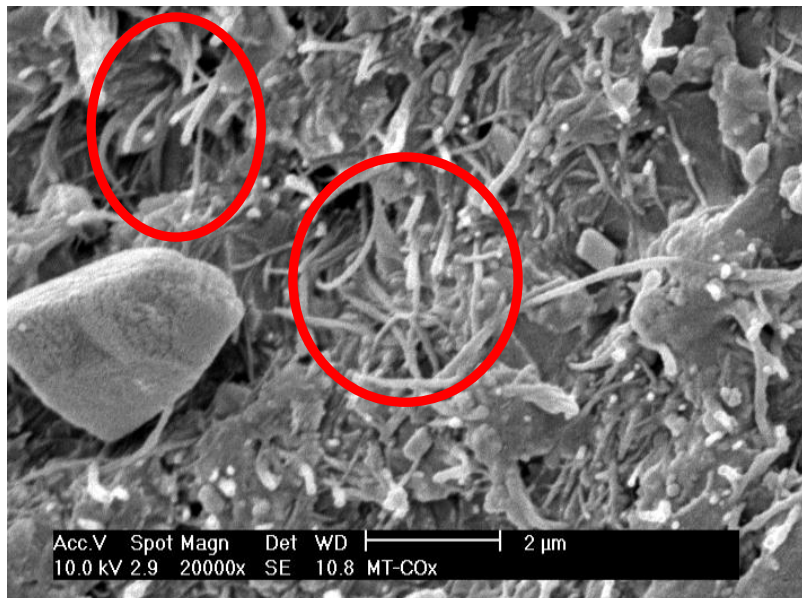
La muestra que contiene los nanotubos de carbono de MT-BA tiene una resistencia claramente mejor que los demás, y unas propiedades muy similares a las de RTM6. Eso cumple la expectativa teórica, porque el Bifenol-A es uno de los componentes principales de las resinas epoxi, con lo cual, no es extraño que tenga mejor compatibilidad con RTM6, eso fortalece la interfase, y por tanto, menos probabilidad de generación de microdefectos y fallos. El polióxido de fenilo y la Difenil sulfona son polímero soluble en resinas epoxi pero como se aprecia en los resultados la solubilidad es mayor para el PPO. Los tubos oxidados dan valores intermedios posiblemente porque mejoran la solubilidad en disolventes orgánicos básicos, isobutanol (+NH<sub>4</sub>OH), y posiblemente la concentración de tubos en el buckypaper es mayor.

## 5.2. Caracterización morfológica

Para poder profundizar en nuestro análisis y reforzar nuestras conclusiones sobre el efecto de la interfase, hemos utilizado el microscopio electrónico de barrido en las muestras con mejor y peor características para comparar las superficies de fractura, este caso son MT-BA y MT-COx.



**Figura 45: Micrografía de MT-BA**



**Figura 46: Micrografía de MT-COx**

Las características más importantes que hay que tener en cuenta a la hora de analizar micrografías son:

- La **homogeneidad de la superficie**, ya que como la matriz es un material termoestable, el cual no tiene deformación plástica, la propagación de grieta es muy rápida. Es por eso que la huella de la fractura es amplia, lo que conlleva que la superficie de fractura sea más homogénea, y no haya presencia de huecos.
- La **presencia de nanotubos en la superficie “pull out”**, ya que según lo que hemos explicado en los apartados anteriores, el efecto de la interfase presenta una gran influencia en las propiedades mecánicas, y para saber si esta interfase es efectiva o no, es decir si hay una buena o mala adherencia entre los CNT y la matriz epoxídica, hay que fijarse en los nanotubos expuestos en la superficie. Así si la interfase es “fuerte”, no existe deslizamiento entre los nanotubos y la resina, y es por eso que los nanotubos rompen antes de ser arrancados. En cambio si la interfase es “mala”, se puede ver hilos de nanotubos arrancados de la matriz “pull out”.

En ambos materiales se ven heterogeneidades o cráteres por falta de relleno de RTM6 entre los tubos, como preveíamos, y por tanto la impregnación de resina en el buckypaper no ha sido adecuada y esto genera burbujas que reducen la resistencia del material. En los dos tipos de muestra aparecen defectos, pero se ve claramente que la de MT-COx tiene muchas más problemas. Su superficie de fractura es más heterogénea. Además, en el centro de la superficie de la muestra de MT-COx se ve un aglomerado de los nanotubos. En cambio, en la micrografía de MT-BA se puede apreciar que la mayoría de los nanotubos que se encuentran en la superficie están cortados.

Con esta observación podemos comprobar que el análisis de resultados del ensayo de tracción ha sido correcto.



## **6. CONCLUSIONES.**





## 6.1. Conclusiones

Las conclusiones que podemos sacar después de analizar y comparar los resultados en los distintos nanocompuestos son:

1. Los módulos elásticos del material aumentan por la adición de CNT pero no así en la resistencia.
2. Las claras mejoras de las propiedades mecánicas comparando el efecto de la interfase de los nanotubos de carbono tratados con respecto a los nanotubos de referencia (MT-R).
3. Excelente propiedades de MT-BA. La funcionalización del tubo, BA, es la más similar a uno de los componentes de la matriz, RTM6. Con lo cual, queda probado que el efecto de la funcionalización es el adecuado.
4. Este método solo es útil para reforzar filmes de resina muy finos, por ejemplo, para la superficie de preimpregnados.
5. La impregnación del buckypaper no está bien diseñada ya que quedan zonas huecas de resina y esto empeora las propiedades del material.

De los resultados obtenidos podemos identificar los aspectos a mejorar para aumentar las propiedades mecánicas de este tipo de materiales:

1. La homogeneidad del material, como hemos mencionado anteriormente, el buckypaper solo sirve para reforzar la superficie del material y hay que buscar prepolímeros de resinas y métodos que de una forma sencilla impregnen toda la red de nanotubos.
2. El aumento de fracción de los nanotubos con objetivo de aumentar el efecto de los nanotubos sobre el nanocompuesto, y que al mismo tiempo, aumenta también la importancia y dificultad del procedimiento de dispersión, como podemos ver en las muestras Pristine. Tanto MT-R, MT-COx como MT-CNx son un poco peor en 0.5mm que 1mm. Al estar más concentrado hay más posibilidad de formar aglomerados y por tanto la generación de microdefectos.

## **6.2. Trabajo Futuro**

Los nanocomposites son un tema muy reciente, todavía esta en la fase de desarrollo, y queda mucho trabajo para mejora. Igualmente ocurre en nuestra línea de investigación, aunque hoy no hemos podido conseguir lo que necesitamos, pero es importante encontrar el sentido del desarrollo para seguir hacia delante. Los trabajos pendientes para el desarrollo futuro de las técnicas de fabricación son:

1. Como hemos mencionado en el apartado anterior, el control de la fracción de los nanotubos de carbono es muy importante, porque afecta directamente a la efectividad de la dispersión de nanotubos, entonces es necesaria encontrar una cantidad adecuada.
2. Mejorar el método de dispersión y filtrado para lograr una mayor estabilidad del buckypaper con menor cantidad de nanotubos. De esta manera, disminuye el coste de material, y al mismo tiempo, asegura la eficiencia de la dispersión.
3. Mejorar el método de impregnación para que la resina rellene adecuadamente todo el buckypaper, así se consigue una distribución homogénea los nanotubos de carbono, y por tanto, una mejor transferencia de los esfuerzos entre matriz y nanorefuerzos.
4. Hacerla probeta con un espesor menor posible. Debido al mayor espesor de la resina, la capa de nanotubos queda muy superficial, y por tanto el resultado no es tan fiable, como lo que hemos podido comprobar con las muestras de distintas concentraciones, ya que no podemos afirmar que la fractura es provocada por los defectos de la propia resina, o es debido a la incorporación de nanotubos.
5. Realizar ensayo a tres puntos para ver la fractura a la tenacidad de MT-BA, porque a simple vista en la gráfica 5 del apartado 5.1.2.2. es una característica que podría ser bastante interesante.

# **7. BIBLIOGRAFÍA**



## 7.1. Revistas científicas

- [1] Krishan K. Chawla. COMPOSITE MATERIALS: Science and Engineering (2nd edition).Springer, (1998).
- [2] D. Hull and T.W. Cline. An introduction to composite materials.Cambridge Solid StateScience Series.Cambridge UniversityPress, (1996).
- [3] Miravete, A. Materiales Compuestos, Zaragoza, España (2000).
- [4] Michaeli, W., Wegener, M., Capella, F., Tecnología de los composites/plásticos reforzados, Ed. Hanser, España (1989).
- [5] Erik T. Thostenson, Chunyu Li, and Tsu-Wei Chou.Nanocomposites in context.Composites Science and Technology, 65:491–516, (2005).
- [6] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, Ph., Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications, Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (2001).
- [7]A. Zandiatashbar, R. C. Picu and N. Koratkar. J of Eng Mat and Tech. Vol 134, 031011-1(2012).
- [8]S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon.*Nature***354**, 56–58 (1991).
- [9] Ebbesen TW, Lezec HJ, Hiura H, Bennett JW, Ghaemi HF, Thio T. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*. Jul;38,26586:54-6(1996).
- [10] Cadek M, Coleman JN, Ryan KP, Nicolosi V, Bister G, Fonseca A, et al. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: The role of nanotube surface area. *Nano Lett.*4(2):353-6(2004).
- [11] Coleman JN, Khan U, Gun'ko YK. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes.*Adv Mater.* 18(6):689-706(2006).
- [12] Rinzler AG, Liu J, Dai H, Nikolaev P, Huffman CB, Rodriguez-Macias FJ, et al. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. *ApplPhys A-Mater.*67(1):29-37 (1998).
- [13] J.W.Bao, Q.F.Cheng, X.P.Wang, Z.Y.Liang\*, B.Wang, C.Zhang. Mechanical Properties of Functionalized Nanotube BuckypaperComposites.(2009)
- [14] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. Chemistry of carbon nanotubes. *ChemRev.*106(3):1105-36(2006).
- [15] Balasubramanian K, Burghard M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small.*1(2):180-92 (2005).
- [16] Wang S, Liang R, Wang B, Zhang C. Epoxide-terminated carbon nanotubes. *Carbon.*45(15):3047-9 (2007).
- [17] Ogrin D, Chattopadhyay J, Sadana AK, Billups WE, Barron AR. Epoxidation and deoxygenation of single-walled carbon nanotubes: Quantification of epoxide defects. *J Am Chem Soc.* 128(35):11322-3 (2006).
- [18] Braden R, Welch J, Schauer M, White B, Lashmore DS. Method to

synthesis high volume fraction cnt composites by micro-alignment of carbon nanotubes through chemically assisted mechanical stretching. Long Beach (California, USA): SAMPE, (2008).

[19] Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes

NandaGopalSahoo, Sravendra Rana, JaeWhanCho, Lin Li, SiewHwa Chan

[20] CALLISTER, W.D. Jr. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, (1995-1996).

[21] ASKELAND, D.R. Ciencia e Ingeniería de los Materiales, (2001).

## **7.2. Otros recursos consultados**

Open courseware UC3M.

Apuntes de la asignatura: “Tecnología de materiales” de 4º curso de Ingeniería industrial de Universidad Carlos III de Madrid.

Open courseware UMP.

Open courseware EHU.

“Utilización de composite de matriz polimérica en la fabricación de automóviles”. Autor: Francisco Mata Cabrera

“Materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra”. Autor: Ramón Carbajales Pereira C. ENG.

“COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES COMPUESTOS NANOREFORZADOS EPOXI/NANOFIBRAS DE CARBONO” Autores: R. Chaos-Morán, M.R. Gude, M.D. Escalera, A. Ureña

<http://sunilbhangale.tripod.com/epoxy.html>

“Preparation and properties of buckypaper–gold nanoparticle composites”. Autores: Michele T. Byrne, Cormac A. Hanley and Yurii K. Gun’ko

[www.epoxy-c.com/epoxyresin/2004006.htm](http://www.epoxy-c.com/epoxyresin/2004006.htm)

<http://emuch.net/html/f233.html>